

UNIVERSITY OF VIRGINIA LIBRARY
X030529785


BOUND BY
EISTER & SMETHIE
5-107 GOVERNOR ST.
RICHMOND, VA.



ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND.

MIT 170 FIGUREN IM TEXT





LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1918

Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte. III[1]).

Betrachtungen über Metall- und Elektronenlöslichkeit.

Von

A. Smits und A. H. W. Aten.

(Eingegangen am 25. 7. 16.)

1. Einleitung.

In den vorigen Abhandlungen über diesen Gegenstand ist gezeigt worden, dass die Erscheinung der Polarisation und der Passivität sich in einfacher Weise erklären lässt durch die Anwendung der Theorie der Allotropie auf das elektromotorische Gleichgewicht Metall-Elektrolyt. Nach dieser Theorie ist das Metall komplex, und bei dieser Komplexität können verschiedene Fälle auftreten. Es ist möglich, dass die Komplexität nur darin besteht, dass es sich im Metalle um ein Ionisationsgleichgewicht handelt, wie die Gleichung:

$$M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\Theta \qquad (1)$$

angibt[2]). Es ist dies also das Gleichgewicht zwischen Metallatomen, Metallionen und Elektronen im festen Metalle, das mit der Ionisation in einem Elektrolyten vergleichbar ist. Nur sind beim Metalle die negativen Teilchen die freien Elektronen anstatt Anionen. Im folgenden wird angenommen, dass die gleichen Gesetze, welche für Ionen gelten, auch auf die Elektronen anwendbar sind. Es können nun aber in einem Metalle mehrere Ionisationsgleichgewichte nebeneinander bestehen. Dies wird u. a. der Fall sein, wenn das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit liefert.

Sind diese z. B. $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$, so werden die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \quad \text{und} \quad M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta \qquad (2)$$

existieren.

Auch ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, dass ein Metall verschiedene Ionen enthält, welche zwar die gleiche Elektrizitätsmenge pro Atom enthalten, jedoch eine verschiedene Grösse haben. In diesem Falle ist der Zustand des Metalles noch etwas komplizierter, wie das hier folgende Beispiel angibt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 743 (1914); 90, 723 (1915).

[2]) Auch dieses ist ein innerliches Gleichgewicht, denn ein innerliches Gleichgewicht ist ein Gleichgewicht in einer unären Phase.

$$\left.\begin{array}{l} M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta, \\ M_2 \rightleftarrows M_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\Theta, \\ M_2 \rightleftarrows 2M. \end{array}\right\} \qquad (3)$$

Ehe wir zu einer näheren Betrachtung der Polarisation und Passivität schreiten, wollen wir zeigen, zu welchen Ansichten die Annahme eines Ionisationsgleichgewichtes im Metalle führt.

2. Einführung des Begriffs „Löslichkeitsprodukt eines Metalles“.

Die im folgenden entwickelten Anschauungen stützen sich auf die Annahme, dass beim Zusammenbringen eines Metalles mit einem Elektrolyten nicht nur die Metallionen, sondern auch die Elektronen in den Elektrolyten übergehen können, und dass auch auf die Elektronen im Elektrolyten die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendbar sind. Die Menge freier Elektronen, welche in einem Elektrolyten vorhanden sind, kann nur klein sein, denn, wenn die Leitfähigkeit eines Elektrolyten für einen messbaren Teil durch Elektronen verursacht wurde, so würde das Faradaysche Gesetz seine Gültigkeit verlieren. Spätere Rechnungen werden denn auch zeigen, dass die Menge Elektronen in wässerigen Lösungen tatsächlich so klein ist, dass dieselben nicht merkbar zur Stromleitung beitragen.

Betrachten wir nun den einfachsten Fall, nämlich denjenigen eines Metalles, in welchem allein das Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ existiert.

Bringt man dieses Metall ins Wasser, so wird ein Teil der Metallatome, Ionen und Elektronen in Lösung gehen, es wird sich also ein heterogenes Gleichgewicht und auch ein Ionisationsgleichgewicht in der Lösung herstellen. Sämtliche Gleichgewichte lassen sich darstellen durch:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\cdot\cdot} & + & 2\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\cdot\cdot} & + & 2\Theta_L \end{array}$$

wo der Index S die feste Phase und L die flüssige Phase angibt.

Das Gesetz der Massenwirkung gibt nun für das Ionisationsgleichgewicht in der Flüssigkeit:

$$K = \frac{(M_L^{\cdot\cdot})(\Theta_L)^2}{(M_L)}. \qquad (4)$$

Weil die Flüssigkeit an Metallatomen gesättigt ist, ist bei gegebenen Temperaturen (M_L) konstant, also:

$$(M^{\cdot\cdot})(\Theta)^2 = L_M, \qquad (5)$$

wo L_M das Löslichkeitsprodukt des Metalles ist.



3. Einführung des Begriffs „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles".

Man kann ähnlich wie für Metalle den Begriff Löslichkeitsprodukt, für Halogene und andere Anionen bildende Substanzen den Begriff „Löslichkeitsquotient" einführen. Es gilt nämlich für eine Lösung, welche z. B. mit Chlor von einer Atmosphäre gesättigt ist:

$$Cl_2 + 2\Theta \rightleftarrows 2Cl',$$

also:

$$K = \frac{(Cl')^2}{(Cl_2)(\Theta)^2}$$

oder:

$$K(Cl_2) = \frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2},$$

und weil (Cl_2) hier eine Konstante ist, kann man schreiben:

$$Q = \frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2},$$

wo Q der Löslichkeitsquotient ist.

4. Erklärung verschiedener elektrochemischer Prozesse durch Anwendung der Begriffe „Löslichkeitsprodukt eines Metalles" und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles".

Mit Hilfe des Begriffes „Löslichkeitsprodukt eines Metalles, und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles" lassen sich nun eine Anzahl elektromotorischer Prozesse leicht übersehen und in einfacher Weise erklären. Auch ist es möglich, den Verlauf verschiedener Reaktionen, welcher sonst mit Hilfe des Potentialunterschiedes abgeleitet wird, mittels des Löslichkeitsproduktes anzugeben.

a) Auflösung eines Metalles durch Halogene.

Wenn ein Metall in reines Wasser gebracht wird, so wird sich das Gleichgewicht:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$$

herstellen.

Setzt man jetzt ein Halogen z. B. Chlor zu, so wird dieses bestrebt sein, sich mit den Elektronen zu vereinigen nach:

$$Cl_2 + 2\Theta \rightleftarrows 2Cl'. \qquad (6)$$

Die Konzentration der Elektronen in den beiden Gleichgewichten bedingt, was nun geschehen wird.

Ist die Konzentration der Elektronen in der gesättigten Lösung des Metalles grösser als dem Gleichgewichte (6) entspricht, so wird das

Chlor der Lösung Elektronen entziehen und das Produkt $(M_L^{\cdot\cdot})(\Theta_L)^2$ wird kleiner als das Löslichkeitsprodukt werden. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes muss das feste Metall als M, $M^{\cdot\cdot}$ und $2\,\Theta$ in Lösung gehen; die Elektronen werden wieder vom Chlor aufgenommen, und bei genügender Menge Chlor wird schliesslich das ganze Metall in Lösung gehen.

Je grösser die Elektronenkonzentration in der Lösung des Metalles ist, desto leichter wird es von Chlor gelöst werden. Weil nun die unedlen Metalle am leichtesten angegriffen werden, so müssen diese mit der grössten Elektronenkonzentration in Lösung gehen, und das Löslichkeitsprodukt also am grössten sein, während bei den mehr edlen Metallen das Löslichkeitsprodukt einen kleineren Wert haben muss.

Jetzt wollen wir auch den Löslichkeitsquotienten von Chlor einführen.

Ist die Lösung mit Chlor vom Drucke p Atmosphären, statt mit Chlor von einer Atmosphäre gesättigt, so wird:

$$\frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2} = Qp. \tag{8}$$

Ähnliches gilt für Sauerstoff vom Drucke p Atm.:

$$O_2 + 2H_2O + 4\Theta \rightleftarrows 4\,OH',$$

$$\frac{(OH')^4}{(\Theta)^4} = Q'p. \tag{9}$$

Es lässt sich nun mittels Gleichung (8) mehr quantitativ die Einwirkung eines Halogens auf einem Metalle beschreiben. Das Metall wird sich in Chlorwasser lösen, wenn (Θ) in $L_M = (M^{\cdot\cdot})(\Theta)^2$ grösser ist als (Θ) nach (8).

Also wenn:
$$\frac{L_M}{(M^{\cdot\cdot})} > \frac{(Cl')^2}{Qp}.$$

Und es wird Gleichgewicht zwischen dem festen Metall und dem Halogen herrschen, wenn:

$$\frac{L_M}{(M^{\cdot\cdot})} = \frac{(Cl')^2}{Qp},$$

oder:
$$(M^{\cdot\cdot})(Cl')^2 = L_M\,.\,Q\,.\,p\,. \tag{10}$$

Es wird also so lange Metall vom Halogen gelöst werden, bis:

$$(M^{\cdot\cdot})(Cl')^2 = L_M\,Q\,p\,.$$

Für die meisten Metalle und Halogene hat $L_M\,Qp$ einen sehr grossen Wert, einen weit grösseren als das Löslichkeitsprodukt des festen Salzes, und dieses scheidet sich also aus, ehe die Einwirkung von Halogenen auf Metall beendet ist.

Die Gleichung:

$$L_M Q p > L_{Salz} \qquad (11)$$

gibt nun die Bedingung für die Darstellbarkeit des festen Salzes an.

Im umgekehrten Falle, wenn $L_M Qp < L_{Salz}$, ist die Einwirkung des Halogens beendet, ehe die Lösung am festen Salz gesättigt ist. Man kann also dieses Salz nicht im festen Zustande bekommen. Umgekehrt würde das Salz, wenn es in anderer Weise hergestellt werden könnte, sich in Berührung mit Wasser in Metall und Halogen spalten, bis wieder der Bedingung:

$$L_M Q p = (M^{\cdot\cdot})(Cl')^2$$

genügt würde.

Für die meisten Metalle und Halogene ist $L_M Qp$ weit grösser als L_{Salz}. Nehmen wir als Beispiel Silber, so ergibt sich aus der Tabelle auf S. 18, dass für AgF das Produkt $L_M Q = 10^{19}$ für $AgCl$, $L_M Q = 10^9$, für $AgBr$: $L_M Q = 10^5$, und für AgJ: $L_M Q = 10^{-5}$, für $Ag(OH)$: $L_M Q = 10^{-7}$.

Nun ist bei 18°: $L_{AgCl} = 10^{-10}$, $L_{AgBr} = 10^{-12}$, $L_{AgJ} = 10^{-16}$ und $L_{AgOH} = 10^{-8}$, aus welches sich ergibt, dass diese Salze, dank ihrer geringen Löslichkeit beständig sind.

Für AuF ist der Wert $L_M Q = 10^7$, für $AuCl = 10^{-3}$, für $AuBr = 10^{-7}$, für $AuJ = 10^{-17}$. Das $AuCl$ kann daher nur beständig sein, wenn $L_{AuCl} < 10^{-3}$, $AuBr$ wenn $L_{AuBr} < 10^{-7}$, AuJ wenn $L_{AuJ} < 10^{-17}$. Tatsächlich ist keine dieser Verbindungen in Gegenwart von Wasser beständig, woraus zu schliessen ist, dass der geforderte Wert des Löslichkeitsproduktes nicht erreicht wird. Dass nicht AuJ im Vergleich mit $AuCl$ ein äusserst instabiler Körper ist, wird zum Teile daran liegen, dass die Konzentration der $Au^{\cdot}$-Ionen in der Jodidlösung wegen Komplexbildung weit geringer ist als in der Lösung von $AuCl$.

Auch die Existenzfähigkeit einer Anzahl Schwefelverbindungen beruht auf ihren kleinen Löslichkeitsprodukten.

So ist für Ag_2S, $L_M^2 Q = 10^{-46}$; für CuS ist $L_M Q = 10^{-33}$ und für H_2S ist $L_M^2 Q = 10^{-18}$. Die Löslichkeitsprodukte dieser Verbindungen müssen also kleiner sein als obige Werte.

Gleichung (11) kann weiter dazu benutzt werden, den Dissociationsdruck eines Körpers wie $AgCl$ im Kontakt mit seiner gesättigten Lösung zu bestimmen.

Es wird sich nämlich festes $AgCl$ aus Ag und Chlorwasser bilden, wenn:

$$L_M Q p > L_{AgCl}.$$

Ist dagegen $L_M Qp < L_{AgCl}$, so wird sich $AgCl$ zersetzen, und wenn gerade $L_M Qp = L_{AgCl}$, so gibt p den Gleichgewichtsdruck an, also:

$$p = \left(\frac{L_{AgCl}}{L_M Q}\right)^2 = \left(\frac{10^{-12}}{10^9}\right)^2 = 10^{-42} \text{ Atm.}$$

b) Auflösen eines Metalles in reinem Wasser und Säuren.

Die Frage, ob ein Metall wasserzersetzend wirkt, findet ihre Beantwortung in der Betrachtung der Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \qquad (1)$$

und:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2\Theta. \qquad (12)$$

Ist nämlich das Löslichkeitsprodukt des Metalles gross, so dass viel Elektronen in Lösung gesandt werden, so ist die Möglichkeit gegeben, dass mehr Elektronen anwesend sind als nach (12) neben $H^{\cdot}$ verträglich sind. Es bildet sich dann H_2, das als Gas entweicht; das Metall geht stets wieder als $M^{\cdot\cdot}$ und 2Θ in Lösung usw., bis alles Metall unter Wasserzersetzung gelöst ist.

Die Bedingung für Wasserzersetzung lautet also für ein zweiwertiges Metall:

$$L_M > L_{H_2} \frac{(M^{\cdot\cdot})}{(H^{\cdot})^2} \qquad (13)$$

oder für ein einwertiges:

$$L_M^2 > L_{H_2} \frac{(M^{\cdot})^2}{(H^{\cdot})^2}. \qquad (14)$$

Dieselbe Gleichung gilt für die Wasserstoffentwicklung aus Säuren. Während für eine normale Säure $(H^{\cdot}) = 1$ ist, ist aber für Wasser $(H^{\cdot}) = 10^{-7}$.

Setzt man $(M^{\cdot}) = 1$, so wird nach (14) Wasser in der hier vorausgesetzten Lösung durch ein Metall zersetzt, wenn $L_M^2 > 10^{14} L_{H_2}$, oder, da nach der Tabelle auf S. 18 $L_{H_2} = 10^{-96}$, wenn $L_M^2 > 10^{-82}$ oder $L_M > 10^{-41}$.

Eine normale Säure wird dagegen zersetzt, wenn $L_M^2 > L_{H_2}$, also:

$$L_M > 10^{-48} \text{ ist.}$$

Ist nun $(M^{\cdot})$ nicht $= 1$, sondern wird dieselbe durch Bildung komplexer Ionen auf einem niedrigen Wert gehalten, so kann Wasser schon von Metallen zersetzt werden, deren Löslichkeitsprodukt erheblich kleiner ist als 10^{-41}.

Wenn z. B. in einer Lösung durch Zusatz von KCN die Konzen-

tration des $Cu^{\cdot}$ auf 10^{-20} gehalten wird, so ist die Bedingung für Wasserstoffentwicklung:

$$L_{Cu}^{2} > 10^{-82} . 10^{-40} \quad \text{oder} \quad L_{Cu} > 10^{-61}.$$

Kupfer kann daher in einer starken KCN-Lösung Wasserstoff entwickeln, denn für einwertiges Kupfer ist $L_{Cu} = 10^{-57}$ ist also grösser als 10^{-61}.

Vollkommen ähnliche Betrachtungen lassen sich über die Ausscheidung eines Metalles durch ein anderes anstellen, es braucht daher auf diesen Gegenstand nicht näher eingegangen zu werden.

c) Reaktionen von Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern.

Wenn ein Metall Ionen verschiedener Wertigkeit, z. B. zwei- und dreiwertige Ionen liefert, so bestehen in der Lösung die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \qquad (15a)$$

und:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta, \qquad (15b)$$

also auch:

$$M^{\cdot\cdot} \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta. \qquad (15c)$$

Es ist also in einer Lösung, welche z. B. Ferro- und Ferriionen enthält, eine gewisse Menge Elektronen vorhanden, die gegeben werden durch:

$$(\Theta) = K \frac{(M^{\cdot\cdot})}{(M^{\cdot\cdot\cdot})}. \qquad (16)$$

Die Grösse K ist ein Mass für die Neigung des Ferroions, in ein Ferriion überzugehen, und die Reaktionen, welche in einer Mischung von Ferro und Ferri stattfinden, werden durch dieselbe bedingt.

Die Frage z. B., ob ein Metall M durch ein Ferrisalz gelöst wird, kann leicht beantwortet werden. Dies wird der Fall sein, wenn (Θ) im Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ grösser ist als im Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$. Dann werden nämlich die Elektronen von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ unter Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$ verbraucht werden, und das Metall löst sich.

Weil nun die Konzentration der Elektronen in der Lösung von der Seite des Metalles gegeben ist durch:

$$(\Theta) = \frac{L_M^{1/2}}{(M^{\cdot\cdot})^{1/2}},$$

während das Gleichgewicht zwischen den Ferro- und Ferriionen in der Lösung fordert:

$$(\Theta) = K \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}$$

wird die Bedingung für das Lösen eines Metalles durch ein Ferro-Ferrigemisch gegeben sein durch:

$$\frac{L_M^{1/2}}{(M^{\cdot\cdot})^{1/2}} > K\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}. \quad (17)$$

Sind $(M^{\cdot\cdot})$, $(Fe^{\cdot\cdot})$ und $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ alle gleich Eins, so muss:

$$L_M^{1/2} > K.$$

Wie wir später zeigen werden (Tabelle 3, S. 19), ist für dieses Ferri-Ferrogleichgewicht $K = 10^{-65}$.

Betrachten wir jetzt auch Tabelle 1, so sehen wir, dass Kupfer und alle negativeren Metalle von $FeCl_3$ gelöst werden, Silber dagegen nicht. Eine Mischung von Chromo- und Chromisalz dagegen kann nur diejenigen Metalle lösen, für welche $L_M^{1/2} > 10^{-45}$ also Eisen und negativere Metalle.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich anwenden auf die Umwandlung von $M^{\cdot\cdot}$ in $M^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Halogene. Dies wird stattfinden, wenn z. B. für Chlor:

$$\frac{(Cl')}{Q^{1/2}} < K\frac{(M^{\cdot\cdot})}{(M^{\cdot\cdot\cdot})}, \quad (18)$$

oder für (Cl'), $(M^{\cdot\cdot})$ und $(M^{\cdot\cdot\cdot}) = 1$:

$$\frac{1}{Q^{1/2}} < K.$$

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt nun, dass z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Chlor und Brom in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verwandelt wird, dagegen nicht durch Jod. Vielmehr muss sich $2Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $2J'$ zu $2Fe^{\cdot\cdot}$ und J_2 umsetzen.

Diese Umwandlung geht so weit, bis:

$$\frac{(J')}{Q^{1/2}} = K\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} \quad (19)$$

geworden ist. Also:

$$\frac{(J')(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})} = KQ^{1/2} = 10^{-8}. \quad (20)$$

Ist die Lösung normal an J', so wird solange Ferrisalz zu Ferro reduziert, bis:

$$\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})} = 10^{-8}$$

geworden ist.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet eine Lösung eines Cuprisalzes bei Zusatz von Jodionen, jedoch aus einem anderen Grunde. Hier wird die Umwandlung wieder so weit gehen (vgl. Tabelle 1 und 3), bis:

$$\frac{(J')(Cu^{\cdot\cdot})}{(Cu^{\cdot})} = KQ^{1/2} = 10^2. \tag{21}$$

Für $(J') = 1$ bedeutet dies, dass $\frac{(Cu^{\cdot\cdot})}{(Cu^{\cdot})} = 10^2$ sein soll.

So gross kann jedoch dieses Verhältnis in nicht sehr verdünnten Cuprilösungen nicht werden, weil das Löslichkeitsprodukt der CuJ nur etwa 10^{-12} beträgt. Für $(J') = 1$ ist $(Cu^{\cdot})$ also 10^{-12} und eine Cuprilösung wird sich also unter diesen Umständen zersetzen, bis die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration auf 10^{-10} gesunken ist.

d) Auflösen eines Metalles durch Entziehung von Metallionen.

Ebenso wie ein Metall durch Fortführung der in Lösung gesandten Elektronen sich auflösen muss, soll dies geschehen, wenn die Metallionen durch Komplexbildung entfernt werden.

Es kann aber in dieser Weise nie eine messbare Menge Elektronen in Lösung erhalten werden, denn sobald $(H^{\cdot})(\Theta) = 10^{-48}$, und weil $(H^{\cdot}) = 10^{-7}$, die Elektronenkonzentration $(\Theta) = 10^{-41}$ geworden ist, wird das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt (vgl. Tabelle 1).

e) Schlussbemerkungen dieses Kapitels.

Bezüglich der in diesem Paragraphen gegebenen neuen Betrachtungen sei bemerkt, dass sie uns in den Stand setzen, verschiedene Probleme, welche früher nur durch elektrochemische Betrachtungen erklärt werden konnten, auf rein chemische Reaktionen zurückzuführen. Zweitens sei bemerkt, dass die Gleichungen:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta, \tag{22}$$

$$2\Theta + Cl_2 \rightleftarrows 2Cl' \tag{23}$$

angeben, dass Metallatome, Ionen und Elektronen in Lösung gehen und letztere vom Chlor aufgenommen werden können. Die Gleichungen können also dazu dienen, die Richtung der Reaktion und den erreichten Gleichgewichtszustand zu kennzeichnen. Doch man soll nicht aus diesen Gleichungen schliessen, dass die Reaktion ausschliesslich oder hauptsächlich in dieser Weise stattfindet. Es lässt sich viel mehr zeigen, dass der Anteil, welchen die Auflösung nach Gleichung (23) an der totalen Umwandlung hat, nur sehr gering sein kann. Wenn die Lösung stets am Metalle M gesättigt bleibt und $(M^{\cdot\cdot}) = 1$, so ist:

$$\Theta = L_M^{1/2}. \tag{24}$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Metall gelöst wird und Chlorionen gebildet werden, ist demnach:

$$\frac{d(Cl')}{dt} = K(Cl_2) . L_M . \qquad (25)$$

Weil bei Metallen, welche Wasser nicht zersetzen:

$$L_{M^{\nu}}^{\frac{1}{\nu}} < 10^{-41},$$

so ergibt sich, dass auch bei sehr grossen Werten der Geschwindigkeitskonstante, die Menge Cl', welche sich bildet, nur sehr klein sein kann.

Weil für alle anderen schnell verlaufenden Reaktionen, bei welchen ein Metall betätigt ist, das Gleiche gilt, muss man annehmen, dass die Umwandlungen in diesem Falle nicht in der Lösung, sondern an der Oberfläche des festen Metalles stattfinden, so z. B. bei der Wasserstoffentwicklung und bei der Verdrängung eines edlen Metalles durch ein unedles usw.

Nun wird jeder zugeben müssen, dass auch andere Betrachtungen, welche den hier gegebenen sehr ähnlich sind, oft angewandt werden, nicht um den wirklichen Verlauf einer Umwandlung anzugeben, sondern um zu erkennen, weshalb eine Umwandlung in einer bestimmten Richtung verläuft.

Wir erinnern z. B. an die Umwandlung zweier Modifikationen eines Stoffs. Wenn die metastabile Form in Berührung mit Dampf oder Lösung sich in die stabile ziemlich schnell transformiert, soll damit noch nicht gesagt sein, dass die Umwandlung stets ausschliesslich über die Dampfphase bzw. über der Flüssigkeitsphase stattfindet. Man kann vielmehr nach obigem mit Gewissheit voraussagen, dass bei Körpern mit geringem Dampfdruck oder Löslichkeit die Transformation über den Dampf oder über die Lösung nur äusserst langsam stattfinden kann, so dass nur sehr langsam verlaufende Umwandlungen auf diese Weise erklärt werden können. Auch beim Lösen von Niederschlägen durch Zusatz von Reagenzien, bedient man sich gewöhnlich der Vorstellung, dass der Niederschlag in Lösung geht, und hier von dem zugesetzten Reagens umgewandelt wird.

Das Lösen von $CaCO_3$ in HCl kann z. B. durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} & (CaCO_3)_s \rightleftarrows (CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3^{\prime\prime})_L \\ \text{und:} & (CO_3^{\prime\prime} + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2)_L \end{array}\right\} \qquad (26)$$

vorgestellt werden.

Die Auflösung von $AgCl$ in NH_3 durch:

$$\left.\begin{array}{l}(AgCl)_s \rightleftarrows (AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl')_L \\ \text{und:} \quad [Ag^{\cdot} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Ag^{\cdot}(NH_3)_2]_L\,.\end{array}\right\} \tag{27}$$

Diese Gleichungen dienen nur dazu, um zu zeigen, weshalb $CaCO_3$ durch HCl und $AgCl$ durch NH_3 gelöst wird. Auf Grund der geringen Konzentration der Ionen des Niederschlags in der Lösung wird man aber auch hier annehmen müssen, dass diese Prozesse, welche mit grosser Geschwindigkeit stattfinden, zum grössten Teil an der Berührungsfläche des festen Körpers, und nicht in der Lösung verlaufen.

Die gleichen Beschwerden gegen die Annahme einer schnell verlaufenden Reaktion bei geringer Konzentration der reagierenden Substanzen sind schon früher von Haber[1]) bei der Metallabscheidung aus komplexen Cyaniden erörtert worden.

Er zeigte nämlich, dass, wenn man in diesem Falle die Metallabscheidung einer direkten Entladung der Metallionen zuschreiben will, die Bildungsgeschwindigkeit dieser Ionen ausserordentlich gross sein sollte.

Haber nimmt deshalb an, dass die Metallabscheidung in diesem Falle durch eine direkte Umwandlung der komplexen Ionen an der Metalloberfläche stattfindet, welches durch die Gleichung angegeben werden kann:

$$M(CN)_2' + \Theta \rightarrow M + 2\,CN'.$$

5. Neue Beziehungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt.

Wenn ein einwertiges Metall in eine Lösung seines Salzes getaucht ist, wird sich das Gleichgewicht:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\cdot} & + & \Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\cdot} & + & \Theta_L \end{array} \tag{28}$$

herstellen, von welchem die partiellen Gleichgewichte zwischen den Ionen und Elektronen, zwischen Metall und Flüssigkeit einen Potentialunterschied mit sich bringen werden. Für diesen Potentialunterschied bekommt man, im Gegensatz zu der früheren Auffassung zwei Gleichungen, nämlich

$$\Delta = -\frac{\mu_{M_S} - \mu_{M_L}}{F} \tag{29}$$

und:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}, \tag{30}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 433, 773 (1904).

wo μ das thermodynamische Potential der Ionen oder Elektronen in der betreffenden Phase darstellt.

Folgen wir der Methode, welche van Laar[1]) bei der Ableitung der Nernstschen Gleichung angewandt hat, so können wir für μ schreiben:

$$\mu = \mu' + RT \ln C, \tag{31}$$

wo μ' für verdünnte Lösungen unabhängig von der Konzentration ist. Betrachten wir nicht nur die Flüssigkeit, sondern auch das Metall als eine verdünnte Lösung von Ionen und Elektronen, so erhält man durch Substitution von (31) in (29):

$$\Delta = \frac{\mu'_{M_S} - \mu'_{M_L} + RT \ln (M_S^{\cdot}) - RT \ln (M_L^{\cdot})}{F}.$$

Setzen wir jetzt: $\mu'_{M_S^{\cdot}} - \mu'_{M_L^{\cdot}} = RT \ln K'_{M^{\cdot}}$,

so ergibt sich:

$$\Delta = -\frac{RT}{F} \left\{ \ln K'_{M^{\cdot}} + \ln \frac{(M_S^{\cdot})}{(M_L^{\cdot})} \right\} \tag{32}$$

oder:

$$\Delta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{M^{\cdot}} (M_S^{\cdot})}{(M_L^{\cdot})}. \tag{32a}$$

In ähnlicher Weise erhält man aus (29):

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln K_\theta' + \ln \frac{(\theta_S)}{(\theta_L)} \tag{33}$$

oder:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\theta' (\theta_S)}{(\theta_L)}. \tag{33a}$$

Nachdem van Laar die Gleichung für den Potentialunterschied thermodynamisch abgeleitet hatte, zeigte Smits[2]) die physikalische Bedeutung der Grösse K, welche in van Laars Formel statt der Lösungstension P auftritt.

Nun können wir hier in gleicher Weise verfahren und die physikalische Bedeutung der Produkte $K_M' (M_S^{\cdot})$ und $K_\theta' (\theta_S)$ in den Gleichungen (32a) und (33a) angeben. Aus Gleichung (32a) ergibt sich nämlich, dass:

$$\Delta = 0,$$

wenn:

$$(M_L^{\cdot}) = K'_{M^{\cdot}} (M_S^{\cdot}). \tag{34}$$

Nun ist nach (29) in diesem Fall:

$$\mu_{M_S^{\cdot}} = \mu_{M_L^{\cdot}}. \tag{35}$$

Wenn also $(M_L^{\cdot})$ den Wert $K_{M^{\cdot}} (M_S^{\cdot})$ hat, ist das Metall mit der

[1]) Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 1907.

[2]) Versl. Kon. Ak. v. Wet., April 1906, S. 859.

Lösung ohne Potentialdifferenz im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist also ein Sättigungsgleichgewicht, und die Konzentration der Ionen in der Lösung ist dann eine Sättigungskonzentration. Das Produkt $K'_{M^\cdot}(M_S^\cdot)$ gibt also die Sättigungskonzentration der Metallionen bei einer bestimmten Temperatur und Druck an. Dass dieses Produkt tatsächlich einen konstanten Wert hat, ergibt sich daraus, dass nicht nur $K'_{M^\cdot}$, sondern auch $(M_S^\cdot)$ eine Konstante ist, wenn sich wenigstens das Metall unär verhält.

Nennen wir diese Sättigungskonzentration der Metallionen oder die Metallionenlöslichkeit, $K_{M^\cdot}$, so ist:

$$K'_{M^\cdot}(M_S^\cdot) = K_{M^\cdot}, \tag{36}$$

und Gleichung (32a) geht dann über in:

$$\varDelta = -\frac{RT}{F}\ln\frac{K_{M^\cdot}}{(M_L)}. \tag{37}$$

Diese ist die bekannte Nernstsche Gleichung, wo statt der Lösungstension P, die Ionenlöslichkeit $K_{M^\cdot}$ steht.

Auf diesem Wege zeigt sich also, dass man die bekannte Gleichung für den Potentialunterschied bekommt, wenn man nur auf die anwesenden Ionen achtet, während doch die Rolle der Elektronen ebenso wichtig ist.

Einen tieferen Einblick erhält man dadurch, wenn man auch die Elektronen in Rechnung zieht. Wir wollen dazu Gleichung (33a) benutzen, welche noch dadurch vereinfacht werden kann, dass statt $K_\theta'(\theta_S)$, K_θ geschrieben wird. K_θ gibt dann die Sättigungskonzentration der Elektronen an.

Gleichung (33a) kann jetzt in folgender Form geschrieben werden:

$$\varDelta = \frac{RT}{F}\ln\frac{K_\theta}{(\theta_L)}. \tag{38}$$

Man ersieht daraus, dass, wenn $\varDelta$ negativ ist, (θ_L) grösser ist als K_θ.

Wir wollen hier auf die merkwürdige Erscheinung hinweisen, dass, obwohl bei einem unedlen Metalle die Ionenlöslichkeit sehr gross und die Elektronenlöslichkeit sehr klein ist, das Löslichkeitsprodukt einen relativ grossen Wert hat. Dies wird dadurch verursacht, dass die Metallionen und Elektronen einander mitführen bzw. zurückhalten, wodurch die Werte der Konzentration ganz andere sind, als wenn beide Teilchen allein vorhanden wären.

Es leuchtet ein, dass, wenn die Ionenlöslichkeit grösser ist als die Elektronenlöslichkeit, die Metallionen sich weniger lösen werden als wenn die Elektronen sie nicht zurückhielten, und dass die Elektronen

dann stärker in Lösung gehen werden, als wenn sie nicht von den Metallionen angezogen würden. So zeigt sich hier der merkwürdige Fall, dass die Flüssigkeit, welche mit einem unedlen Metalle koexistiert, in bezug auf das feste Metall an Metallionen ungesättigt, an Elektronen jedoch übersättigt ist. Bei einem edlen Metalle ist das Verhältnis gerade umgekehrt. Man sieht also, dass sich mit dieser neuen Vorstellung ein viel klarerer Einblick in die elektromotorischen Gleichgewichte gewinnen lässt, als mit der älteren Auffassung möglich war.

Die Gleichung (38) kann in vielen Fällen gute Dienste leisten. Es ist schon gezeigt worden, dass ein Metall mit einem kleinen Löslichkeitsprodukt, also ein edles Metall, in einer Mischung von Ferro- und Ferrisalz nicht angegriffen wird.

Das Metall bildet eine unangreifbare Elektrode und es gehen Elektronen aus der Lösung, in welcher das Gleichgewicht:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$$

existiert, in das Metall über.

Nun gilt für das Gleichgewicht:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta,$$

$$(\Theta_L) = K \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}, \qquad (39)$$

dieser Wert in (38) gibt:

$$\varDelta = \frac{RT}{F}\left[\ln K_\Theta + \ln \frac{1}{K}\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})}\right]. \qquad (40)$$

Nach der alten Formel wäre:

$$\varDelta = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K}\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})},$$

d. h. jede unangreifbare Elektrode sollte in der gleichen Lösung von Ferro-Ferrisalz die gleiche Potentialdifferenz zeigen. Nach (40) ist dies nicht der Fall, es kommt hier noch der Logarithmus der Elektronenlöslichkeit hinzu, welche für verschiedene Metalle einen etwas verschiedenen Wert hat. In gleicher Weise, wie dies für eine Ferro-Ferrimischung hier gezeigt ist, lässt sich eine allgemeine Gleichung für den Potentialunterschied einer unangreifbaren Elektrode angeben, welche in eine Lösung taucht, in welcher ein Gleichgewicht zwischen Molekülen oder Ionen und Elektronen herrscht.

Wird das Gleichgewicht durch:

$$nA + mB \rightleftarrows pC + qD + r\Theta$$

dargestellt, so ist:



$$\varDelta = \frac{RT}{F} \ln K_{\Theta} + \frac{RT}{rF} \ln \frac{1}{K} \frac{(C)^p (D)^q}{(A)^n (B)^m}. \tag{41}$$

Eine Beziehung für den Potentialunterschied, wobei sowohl den Metallionen als den Elektronen Rechnung getragen wird, erhält man durch Kombination von Gleichung (37) und (38). Durch Addition bekommt man:

$$\varDelta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\Theta}}{K_{M^{\cdot}}} - \ln \frac{(\Theta_L)}{(M_L^{\cdot})}. \tag{42}$$

Diese Gleichung zeigt, dass ein Metall, welches in reines Wasser getaucht ist, ein ganz bestimmtes Potential zeigen wird, das durch die Werte von K_{Θ}, $K_{M^{\cdot}}$ und Θ_L und $M_L^{\cdot}$ in der gesättigten Lösung des Metalles bedingt ist. Diese einfache Gleichung gilt nur für den Fall, dass eine Reaktion zwischen Metall und Lösungsmittel ausgeschlossen ist.

6. Einführung des Löslichkeitsproduktes des Metalles in die Gleichung für den Potentialunterschied.

Im § 3 ist gezeigt worden, dass das Löslichkeitsprodukt eines edlen Metalles kleiner ist als dasjenige eines unedlen. Daraus ergibt sich, dass der Potentialunterschied eine Funktion des Löslichkeitsproduktes des Metalles ist, und zwar eine solche, dass die Potentialdifferenz bei grösseren Werten des Löslichkeitsproduktes negativer wird.

In folgender Weise ist das Löslichkeitsprodukt in die Potentialgleichung einzuführen. Für:

$$\varDelta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}$$

schreiben wir, wenn das betrachtete Metall ν-wertig ist:

$$\varDelta = \frac{\nu \mu_{\Theta_S} - \nu \mu_{\Theta_L} - \mu_{M_L^{\nu \cdot}} + \mu_{M_L^{\nu \cdot}}}{\nu F}.$$

Setzen wir wieder $\mu = \mu' + RT \ln C$, und wenden wir diese Spaltung jetzt nur auf die Ionen und Elektronen in der Flüssigkeit an, so wird:

$$\varDelta = \frac{\mu_{\Theta_S}}{F} - \frac{\mu_{\Theta_L}}{F} + \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu \cdot}) - \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu \cdot}) (\Theta_L)^{\nu},$$

oder weil $(M_L^{\nu \cdot})(\Theta_L)^{\nu} = L_M$:

$$\varDelta = \frac{\mu_{\Theta_S}}{F} - \frac{\mu'_{\Theta_L}}{F} - \frac{RT}{\nu F} \ln L_M + \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu \cdot}). \tag{43}$$

In dieser Gleichung kommen, ausser dem Löslichkeitsprodukte des Metalles und der Ionenkonzentration, noch das thermodynamische Potential der Elektronen im Metalle und die Grösse:

$$\frac{\mu_{\theta_L}}{F}$$

vor. Letztere Form ist unabhängig von der Konzentration der Elektronen und hat also für alle Metalle den gleichen Wert. Die Form $\frac{\mu_{\theta_S}}{F}$ hat dagegen für verschiedene Metalle einen verschiedenen Wert. Der Unterschied dieser Grösse für zwei Metalle ist jedoch nur gering, denn die Form:

$$\frac{\mu_{\theta_{S_1}} - \mu_{\theta_{S_2}}}{F}$$

gibt die Potentialdifferenz an, welche auftritt, wenn die beiden Metalle miteinander in Berührung gebracht werden. Diese ist stets klein gegen die Potentialdifferenz Metall-Lösung.

Während nun Gleichung (43) wenig geeignet ist, den Potentialsprung Metall-Lösung darzustellen, so gibt dieselbe aber eine sehr einfache Beziehung für die E. K. einer Kombination zweier Metalle, die in die Lösung ihrer Salze getaucht sind. Da nämlich $\frac{\mu_{\theta_S}}{F}$ und $\frac{\mu_{\theta_L}}{F}$ für beide Metalle praktisch gleich sind, wird:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_1 \cdot})}{L_{M_1}} - \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_2 \cdot})}{L_{M_2}}, \tag{44}$$

wenn ν_1 und ν_2 die Wertigkeit der beiden Metalle ist. Ist die Konzentration der beiden Ionen in Lösung $= 1$, so ist $\Delta_1 - \Delta_2$ der Unterschied der Normalpotentiale $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, also:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{RT}{\nu_1 F} \ln L_{M_1} + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2}. \tag{45}$$

Nimmt man die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt der Potentiale, so wird:

$$\varepsilon_1 = 0$$

und:
$$-\varepsilon_2 = -\frac{RT}{F} \ln L_{H_2}^{1/2} + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2}\text{[1]}. \tag{46}$$

---

[1]) In unserer Betrachtung über das Löslichkeitsprodukt eines Metalles ist vorläufig einfachheitshalber angenommen, dass die vom Metalle ausgesandten neutralen Teilchen Atome sind. Daher schrieben wir für das Löslichkeitsprodukt eines einwertigen Metalles, also wenn $\nu = 1$:

$$L_{M_1} = (M^{\cdot})(\theta).$$

Wenn aber, wie es bei Wasserstoff der Fall ist, die ungeladenen Teilchen Moleküle H_2 sind, so ist das Löslichkeitsprodukt:

$$L_{H_2} = (H^{\cdot})^2 (\theta)^2$$

und das Produkt $(H^{\cdot})(\theta)$, das man auf Grund der Einwertigkeit des Wasserstoffs

Das Normalpotential eines Metalles ist also in dessen Löslichkeitsprodukt und in demjenigen des Wasserstoffs ausgedrückt. Unter letzterem ist der Wert des Produkts $(H^{\cdot})^2(\Theta)^2$ in einer Lösung zu verstehen, welche mit Wasserstoff von einer Atmosphäre gesättigt ist. Wenn nun von einem Metalle das Löslichkeitsprodukt bekannt wäre, so könnte man mittels Gleichung (46) alle anderen aus den Normalpotentialen berechnen. Man kann sagen, dass dasselbe bei dem meist negativen Metall, **Lithium**, den grössten Wert haben wird. Nun wird die Konzentration der Ionen und Elektronen in der Lösung sicher nicht grösser sein als in dem reinen Metalle, wenn dies vollständig ionisiert wäre. Nehmen wir an, das metallische Lithium wäre vollständig in Ionen und Elektronen gespalten, so würde, da das Metall noch nicht 100 Grammatome im Liter enthält (Atomgewicht = 7 und spez. Gew. = 0·6) das Produkt $(Li^{\cdot})(\Theta)$ jedenfalls kleiner als 10^4 sein.

Aus der Gleichung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{0{\cdot}058}{v_1}\,{}^{10}\!\log L_{M_1} + \frac{0{\cdot}058}{v_2}\,{}^{10}\!\log L_{M_2}, \qquad (47)$$

in welcher ε_1 und ε_2 die Normalpotentiale der Metalle sind, kann man also die Werte der Löslichkeitsprodukte aller Metalle berechnen, wenn eins dieser Löslichkeitsprodukte bekannt ist. Nun ist, wie gezeigt, L_M für Lithium jedenfalls kleiner als 10^4. Man kann also schreiben:

$$L_{Li} = a \,.\, 10^4,$$

wo a ein Faktor, der kleiner als 1 ist. Wenn man die Löslichkeitsprodukte der anderen Metalle auf Li bezieht, so kommt dieser Faktor a in allen Löslichkeitsprodukten vor, und diese Grösse fällt also fort, wenn es sich um das Verhältnis zweier Löslichkeitsprodukte handelt. Wir werden hier a den Maximalwert 1 geben.

Für den Löslichkeitsquotienten eines Halogens gilt die Gleichung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0{\cdot}058}{v_1}\,{}^{10}\!\log Q + \frac{0{\cdot}058}{v_2}\,{}^{10}\!\log L_{M_2}, \qquad (48)$$

und so können also auf dieselbe Weise auch die Werte der Löslichkeitsquotienten gefunden werden. Folgende Tabelle enthält einige abgerundete Werte für L_M und Q. Die L_M-Werte sind Maximalwerte, die Q-Werte sind dagegen Minimalwerte.

Alle diese Werte sind also auf $L_{Li} = 10^4$ bezogen.

als Löslichkeitsprodukt zu betrachten geneigt ist, ist also tatsächlich die Quadratwurzel des Löslichkeitsproduktes.

Tabelle 1.

Metalle	$^{10}\log L_M$	Metalle	$^{10}\log L_M$
$Li^{\cdot}$	4	$Mn^{\cdot\cdot}$	2×-45
$K^{\cdot}$	2	$Pb^{\cdot\cdot}$	2×-47
$Na^{\cdot}$	-1	$Sn^{\cdot\cdot}$	2×-47
$Ba^{\cdot\cdot}$	2×1	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-48
$Sr^{\cdot\cdot}$	2×-3	H_2	2×-48
$Ca^{\cdot\cdot}$	2×-6	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-52
$Mg^{\cdot\cdot}$	2×-23	$Cu^{\cdot\cdot}$	2×-55
$Mn^{\cdot\cdot}$	2×-32	$Cu^{\cdot}$	-57
$Zn^{\cdot\cdot}$	2×-36	$Ag^{\cdot}$	-62
$Fe^{\cdot\cdot}$	2×-41	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	2×-63
$Cd^{\cdot\cdot}$	2×-42	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-71
$Co^{\cdot\cdot}$	2×-44	$Au^{\cdot}$	-74

Tabelle 2.

Metalloid	$^{10}\log Q$	Metalloid	$^{10}\log Q$
S	2×39	Br_2	2×67
O_2	4×55	Cl_2	2×71
I_2	2×57	F_2	2×81

7. Berechnung der Dissociationskonstante von Ionisationsgleichgewichten bei Metallen.

Die Konzentration der Elektronen in Lösungen von Oxydations- oder Reduktionsketten, wie $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ usw. lässt sich auf folgende Weise berechnen.

Auf dieselbe Weise wie Gleichung (43) abgeleitet wurde, bekommt man für den Potentialunterschied eines Metalles gegen eine Lösung, in welcher die Konzentration der Elektronen (Θ) ist:

$$\varDelta = \frac{\mu_{\theta_S}}{F} - \frac{\mu'_{\theta_L}}{F} - \frac{RT}{F} \ln(\Theta_L). \tag{49}$$

Der Potentialunterschied einer unangreifbaren Elektrode in einer Mischung von z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gegen die Wasserstoffelektrode wird also gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} \varDelta_1 - \varDelta_2 = \frac{\mu_{\theta_{S_1}}}{F} - \frac{\mu'_{\theta_{L_1}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln(\Theta_{L_1}) \\ - \frac{\mu_{\theta_{S_2}}}{F} + \frac{\mu'_{\theta_{L_2}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln(\Theta_{L_2}). \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Weil $\mu_{\theta_{S_1}}$ und $\mu_{\theta_{S_2}}$ nahezu und $\mu'_{\theta_{L_1}}$ und $\mu'_{\theta_{L_2}}$ völlig gleich sind, können wir schreiben:

$$\varDelta_1 - \varDelta_2 = -\frac{RT}{F} \ln(\Theta_{L_1}) + \frac{RT}{F} \ln(\Theta_{L_2}). \tag{51}$$

Nimmt man Lösungen, in welchen die Ionenkonzentration $(Fe^{\cdot\cdot})$, $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ und $(H^{\cdot})$ Eins sind, und messen wir gegen die Wasserstoffelektrode, so ist $\Delta_1 - \Delta_2$ der Unterschied der Normalpotentiale. Nun ist für Wasserstoff in normalsauren Lösungen weil $(H^{\cdot}) = 1$ und $L_{H_2}^{\cdot\cdot} = (H^{\cdot})(\Theta) = 10^{-48}$ $(\Theta_{L_2}) = 10^{-48}$. Setzen wir $\Delta_2 = \varepsilon_2 = 0$, so bekommen wir:

$$\varepsilon_1 = -0{\cdot}058\ {}^{10}\log(\Theta_{L_1}) + 0{\cdot}058\ {}^{10}\log 10^{-48} \tag{52}$$

oder:

$${}^{10}\log(\Theta_{L_1}) = -48 - \frac{\varepsilon_1}{0{\cdot}058}.$$

Nun ist nach Gleichung (39) für $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot} = 1$ die Grösse $\log(\Theta_L) = \log(K)$, und so sind wir jetzt in der Lage, die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(M^{\cdot\cdot\cdot})(\Theta)}{(M^{\cdot\cdot})} \tag{53}$$

zu berechnen.

In untenstehender Tabelle sind einige der so berechneten K-Werte angegeben.

Tabelle 3.

	${}^{10}\log K$
$Cr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	-45
$Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + \Theta$	-55
$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	-65
$Co^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	-83

8. Löslichkeit von Metallen in nichtwässerigen Flüssigkeiten.

Auf S. 9 ist bemerkt, dass die Löslichkeit eines Metalles durch Zusatz eines Körpers vergrössert werden kann, welches mit den Metallionen Komplexe bilden. Die gleiche Wirkung muss eine Substanz haben, die mit den Elektronen Komplexe bildet. Wenn nun das Lösungsmittel selbst sich mit den Elektronen verbindet, so ist es möglich, dass die Löslichkeit eines unedlen Metalles in dieser Flüssigkeit einen messbaren Betrag erreicht. Dazu ist es selbstverständlich erforderlich, dass das Lösungsmittel nicht vom Metalle (z. B. unter Wasserstoffentwicklung) zersetzt wird. Die Konzentration, bis zu welcher ein Metall, ohne Zersetzung des Lösungsmittels, löslich ist, wird desto grösser sein, je mehr das Gleichgewicht $M_L \rightleftarrows M_L^{\cdot} + \Theta$ nach links liegt. Nun sind die Alkali- und Erdalkalimetalle in Ammoniak und in einigen Aminen löslich. Vollkommen beständig sind die Lösungen nicht, es findet nämlich allmählich Wasserstoffentwicklung und Bildung von

MNH_2 statt, woraus zu schliessen ist, dass beim Ammoniak wie beim Wasser für ein Alkalimetall $L_M^2 > L_{H_2} \frac{(M^\cdot)^2}{(H^\cdot)^2}$ gilt, jedoch wird der Unterschied bei ersterem wohl kleiner sein als bei letzterem. Wenn die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte in NH_3 dieselbe ist als in H_2O, und das ist sehr wahrscheinlich, so kann man erwarten, dass die Alkalimetalle eine grössere Löslichkeit zeigen als die Erdalkalimetalle. Dies trifft auch wirklich zu, *Li* ist durch eine grosse Löslichkeit ausgezeichnet, es löst sich leichter als die anderen Metalle auch in Amine, während Magnesium nahezu unlöslich ist.

Die Lösungen der Alkalimetalle in NH_3 sind ausführlich von Kraus[1]) untersucht worden. Kraus gelangt dabei zu der Auffassung, dass die Elektronen in Ammoniak zum Teile mit NH_3 verbunden sind, eine Anschauung, die nach obigem die Löslichkeit des *Na* in NH_3 erklärt.

Wir haben somit in $NH_3 + Na$ folgende Gleichgewichte:

$$NH_3 \rightleftarrows NH_2' + H^\cdot, \tag{54}$$

$$Na \rightleftarrows Na^\cdot + \Theta, \tag{55}$$

$$\Theta + x\,NH_3 \rightleftarrows \Theta(NH_3)_x, \tag{56}$$

und vielleicht auch:

$$Na^\cdot + y\,NH_3 \rightleftarrows Na^\cdot(NH_3)_y, \tag{57}$$

Komplexionen konnten aber beim *Na* nicht nachgewiesen werden, beim *Ca* dagegen fand Kraus die Verbindung $Ca(NH_3)_6$; hieraus folgt, dass die Ionen des *Ca* hier zum Teil mit NH_3 verbunden sind.

Nun ist mit unseren Betrachtungen die Tatsache vollkommen in Übereinstimmung, dass das Molekulargewicht des gelösten *Na* in verdünnten NH_3-Lösungen etwas kleiner ist als das normale. Dass der Unterschied zwischen dem gefundenen und normalen Molekulargewicht nur klein sein kann, also die Spaltung in $Na^\cdot$ und Θ nur gering ist, ist in Anbetracht des kleinen Wertes des Löslichkeitsproduktes zu erwarten.

Schliesslich sei noch auf eine merkwürdige Erscheinung hingewiesen. Man würde erwarten, dass ein Metall wie Blei sich wegen seines sehr kleinen Löslichkeitsproduktes in NH_3 nicht merkbar löst, besonders nicht in einer Lösung von *Na* in NH_3, wo die anwesenden Elektronen die Dissociation des *Pb* in $Pb^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$ stark zurückdrängen. Es zeigt sich nun aber, dass *Pb* nicht in NH_3, jedoch ziemlich leicht

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1557 (1907); **30**, 653, 1197, 1323 (1908).

in $Na + NH_3$ löslich ist. Die Erklärung für diese Tatsache liefert der Umstand, dass das Blei, nach Kraus, in diesen Lösungen als Pb_2' vorhanden ist.

Das Blei löst sich also nicht als Pb oder $Pb^{\cdot\cdot} + 2\Theta$, sondern die Elektronen des Natriums bilden mit $2Pb$ das Ion Pb_2', ähnlich wie HgI_2 mit $2I'$ das Ion HgI_4'' bildet.

9. Potentialdifferenz eines ν-wertigen Metalles gegen die Lösung seiner Ionen.

Unter 5. ist die Potentialdifferenz eines einwertigen Metalles berechnet worden, es lässt sich diese Berechnung leicht auf den allgemeinen Fall eines ν-wertigen Metalles ausdehnen.

Das Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt wird dargestellt durch:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\nu\cdot} & + & \nu\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu\cdot} & + & \nu\Theta_L \end{array} \tag{58}$$

Und für den Potentialsprung erhält man die Gleichungen:

$$\Delta = -\frac{\mu_{M_S^{\nu\cdot}} - \mu_{M_L^{\nu\cdot}}}{\nu F} \tag{59}$$

und:
$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}. \tag{60}$$

Schreibt man:
$$\mu = \mu' + RT \ln C \tag{61}$$

und:
$$\mu'_{M_S^{\nu\cdot}} - \mu'_{M_L^{\nu\cdot}} = RT \ln K'_{M^{\nu\cdot}} \tag{62}$$

und auch:
$$\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L} = RT \ln K_\Theta', \tag{63}$$

so wird:
$$\Delta = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K'_{M^{\nu\cdot}} (M_S^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})} \tag{64}$$

und:
$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\Theta (\Theta_S)}{(\Theta_L)}. \tag{65}$$

Durch Addition beider Gleichungen entsteht:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\ln \frac{K_\Theta(\Theta_S)}{(\Theta_L)} - \ln \frac{K'_{M^{\nu\cdot}} (M_S^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})}\right] \tag{66}$$

oder:
$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\frac{K_\Theta'(\Theta_S)}{K'_{M^{\nu\cdot}} \cdot (M_S^{\nu\cdot})} - \ln \frac{(\Theta_L)^\nu}{(M_L^{\nu\cdot})}\right]. \tag{67}$$

Indem wir die Elektronenlöslichkeit $K_\Theta = K_\Theta'(\Theta_S)$ und die Ionenlöslichkeit $= K_{M^{\nu\cdot}} = K'_{M^{\nu\cdot}} (M_S^{\nu\cdot})$ einführen, so wird:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\nu \ln \frac{K_\theta}{(\Theta_L)} - \ln \frac{K_{M^{\nu\cdot}}}{(M_L^{\nu\cdot})}\right] \tag{68}$$

oder:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\ln \frac{K_\theta}{K_{M^{\nu\cdot}}} - \ln \frac{(\Theta_L)^\nu}{(M_L^{\nu\cdot})}\right]. \tag{69}$$

Das Löslichkeitsprodukt ist in diesem Falle:

$$L = (M_L^{\nu\cdot})(\Theta_L)^\nu. \tag{70}$$

Wenn nun z. B. $(M_L^{\nu\cdot})$ verdoppelt wird, so wird (Θ_L) also $2^{\frac{1}{\nu}}$ mal kleiner. Wenn man dies beachtet, so gibt die Gleichung (69) an, dass hierdurch eine Zunahme der positiven oder eine Abnahme der negativen Potentialdifferenz erfolgt.

10. Allgemeine Anwendbarkeit der hier gegebenen Betrachtungen.

Es sei hier bemerkt, dass ähnliche Betrachtungen als die hier gegebenen auf alle koexistierenden Phasen anwendbar sind, welche geladene Teilchen verschiedener Löslichkeit enthalten. Die Natur dieser geladenen Teilchen ist gleichgültig, es können Elektronen, positive oder negative Ionen sein; stets wird der Potentialunterschied durch die Gleichung $\Delta = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{\nu F}$ gegeben werden, wenn μ_1 und μ_2 das thermodynamische Potential des betrachteten elektrischen Teilchens in den beiden Phasen darstellt. Weil diese im allgemeinen nicht gleich sind, wird stets eine gewisse Potentialdifferenz existieren müssen.

Ein Potentialunterschied wird also zwischen einem festen Salz und seiner gesättigten Lösung, zwischen einem festen Salz und seiner Schmelze, zwischen zwei flüssigen Phasen eines Elektrolyten usw. auftreten. Diese heterogenen Gleichgewichte sind also alle elektromotorische Gleichgewichte.

11. Polarisation und Passivität eines Metalles, welches nur eine Ionenart enthält.

Jetzt kann die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, dass ein Metall, in welchem beim unären Verhalten das homogene Gleichgewicht:

$$M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\theta \tag{71}$$

existiert, polarisiert bzw. passiviert werden kann.

Dazu betrachten wir die Gleichungen (64) und (65), aus welchen sich durch Gleichsetzung der beiden Werte von Δ ergibt:

$$\frac{(M_S^{\nu\cdot})(\Theta_S)^\nu}{(M_L^{\nu\cdot})(\Theta_L)^\nu} = K. \tag{72}$$

Diese Gleichung gilt, wenn heterogenes Gleichgewicht zwischen Metall und Lösung existiert, auch wenn das Metall nicht in innerlichem Gleichgewicht ist. Wenn aber auch letzteres Gleichgewicht herrscht, so sind $(M_S^{\nu\cdot})$ und (Θ_S) Konstanten.

Nehmen wir nun an, dass das Metall so schnell anodisch, oder in anderer Weise gelöst wird, dass die Reaktion $M \rightarrow M^{\nu\cdot} + \nu\Theta$ mit zu geringer Geschwindigkeit verläuft, um die verschwindenden Ionen und Elektronen nachzuliefern, dann wird das Metall oberflächig ärmer an diesen elektrischen Teilchen werden. Da nun die Ionen und Elektronen im Metalle einander stets bis auf einen äusserst geringen Betrag elektrisch neutralisieren, muss $(M_S^{\nu\cdot}) = \nu(\Theta_S)$ sein. Wird nun $(M_S^{\nu\cdot})$ n mal kleiner, so muss auch Θ_S, n mal kleiner werden. Da nun in der Flüssigkeit, welche die Ionen $M^{\nu\cdot}$ in grosser Menge enthält, die Konzentration $(M_L^{\nu\cdot})$ konstant angenommen werden kann, muss nach (72):

$$(\Theta_L)^\nu = K'(M_S^{\nu\cdot})(\Theta_S)^\nu.$$

Wenn also (Θ_S) und $(M_S^{\nu\cdot})$ n mal kleiner werden, so wird (Θ_L) $n^{\nu+1}$-mal kleiner werden, woraus sich ergibt, dass die Elektronenkonzentration in dem koexistierenden Elektrolyten (Θ_L) stärker abnehmen wird als die im Metalle (Θ_S).

Aus der Gleichung (64):

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu F}\ln\frac{K'_{M^{\nu\cdot}}(M_S^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})}$$

ergibt sich weiter, dass, wenn $(M_{S_1}^{\nu\cdot})$ kleiner wird, während $(M_L^{\nu\cdot})$ konstant bleibt, der Potentialunterschied weniger negativ oder grösser positiv wird. Zu demselben Resultat kommen wir bei Betrachtung der Gleichung (65), nämlich wenn $(M_S^{\nu\cdot})$ abnimmt, so hat dies, wie schon gezeigt worden ist, zur Folge, dass $\frac{(\Theta_S)}{(\Theta_L)}$ grösser wird. Hieraus ergibt sich, in Beziehung zu der Gleichung:

$$\Delta = \frac{RT}{F}\ln\frac{K_\Theta(\Theta_S)}{(\Theta_L)}$$

gleichfalls, dass Δ positiver oder weniger negativ wird.

Man gelangt also zu dem Schluss, dass auch ein Metall der allereinfachsten Konstitution die Erscheinung der anodischen Polarisation und der Passivität zeigen kann. Diese Erscheinungen werden sich also bei jedem Metall zeigen, wenn die Entfernung der Elektronen und

positiven Ionen schneller stattfindet als ihre Bildung im Metalle. Die Oberfläche des Metalles wird dadurch also auch an Elektronen verarmen, und die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche des Metalles wird dadurch eine Verminderung erfahren müssen. Auch ist es einleuchtend, dass ein solches Metall auch durch chemischen Angriff passiviert werden kann.

Denn wenn die Elektronen und Ionen schneller reagieren als die ungeladenen Atome, was höchstwahrscheinlich ist, so werden beim Auflösen eines Metalles hauptsächlich Elektronen und Ionen gelöst werden, und die metallische Oberfläche wird dann eine Verarmung an diesen Teilchen untergehen.

Auch die kathodische Polarisation lässt sich in ähnlicher Weise erklären. Es werden nämlich bei der Abscheidung des Metalles die durch den Draht zugeführten Elektronen mit den Ionen der Flüssigkeit festes Metall bilden. Nicht aber festes Metall, in dem das Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\Theta$ herrscht, sondern ein solches, das zuviel $M^{\nu\cdot}$ und Θ enthält, und das daher nach (64) einen zu negativen Potentialsprung besitzt.

12. Das Metall enthält Ionen verschiedener Wertigkeit.

Nehmen wir jetzt an, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält, nämlich $M^{\nu_1\cdot}$ und $M^{\nu_2\cdot}$.

Im Metalle existieren dann die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\nu_1\cdot} + \nu_1\Theta \qquad (73)$$

und:

$$M \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + \nu_2\Theta \qquad (74)$$

also auch:

$$M^{\nu_1\cdot} \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + (\nu_2 - \nu_1)\Theta. \qquad (75)$$

Zieht man auch das heterogene Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt in Betracht, so bekommt man:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\nu_1\cdot} & + & \nu_1\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu_1\cdot} & + & \nu_1\Theta_L \end{array} \qquad (76)$$

und:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\nu_2\cdot} & + & \nu_2\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu_2\cdot} & + & \nu_2\Theta_L \end{array} \qquad (77)$$

In diesem Falle gibt es zwei Löslichkeitsprodukte, nämlich:

$$(M_L^{\nu_1\cdot})(\Theta_L)^{\nu_1} = L_{M_1} \qquad (78)$$

und:

$$(M_L^{\nu_2\cdot})(\Theta_L)^{\nu_2} = L_{M_2}. \qquad (79)$$

Wenn nun $M^{\nu_1\cdot}$ ein relativ unedles Ion und $M^{\nu_2\cdot}$ ein relativ edles Ion ist, so wird L_{M_1} gross und L_{M_2} klein sein. Daraus ergibt sich, dass

das Metall, welches mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, hauptsächlich als $M^{\nu_1 \cdot}$ in Lösung gehen wird, und nur zu einem äusserst geringen Betrage als $M^{\nu_2 \cdot}$. Die Menge $M^{\nu_2 \cdot}$ wird noch viel kleiner sein, als wenn diese Ionenart allein vorhanden wäre, denn die relative grosse Menge Elektronen, welche mit $M^{\nu_1 \cdot}$ gelöst ist, setzt die Löslichkeit des $M^{\nu_2 \cdot}$ stark herab.

Die unter Kapitel 4 gegebenen Erklärungen der elektrochemischen Umwandlungen lassen sich ohne weiteres auf diesen komplizierteren Fall ausdehnen, wobei man den drei Gleichgewichten (73), (74) und (75) Rechnung tragen muss.

Wenn z. B. das Metall in reines Wasser getaucht ist und Chlor zugesetzt wird, so werden wegen der geringen Elektronenkonzentration im Gleichgewichte:

$$Cl_2 + 2\Theta \rightleftarrows 2Cl'$$

Elektronen gebunden werden. Das Metall geht also als $M^{\nu_1 \cdot}$ und $M^{\nu_2 \cdot}$ in Lösung. Wenn nun das Metall ganz gelöst ist, so wird die Anwesenheit des Chlors ein ganz anderes Verhältnis von $M^{\nu_1 \cdot}$ und $M^{\nu_2 \cdot}$ bedingen, als bei Anwesenheit des festen Metalles vorliegt. Denn wegen der viel geringeren Elektronenkonzentration wird das Gleichgewicht nach (75) sich stark zugunsten von $M^{\nu_2 \cdot}$ verschieben.

13. Gleichungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt.

Für die Potentialdifferenz erhält man in dem hier angenommenen Falle folgende Gleichungen:

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{K'_{M^{\nu_1 \cdot}} (M_S^{\nu_1 \cdot})}{(M_L^{\nu_1 \cdot})}, \tag{80}$$

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{K'_{M^{\nu_2 \cdot}} (M_S^{\nu_2 \cdot})}{(M_L^{\nu_2 \cdot})} \tag{81}$$

und:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\Theta' (\Theta_S)}{(\Theta_L)}, \tag{82}$$

so dass nach (80) und (81):

$$\left[\frac{K'_{M^{\nu_1 \cdot}} (M_S^{\nu_1 \cdot})}{(M_L^{\nu_1 \cdot})}\right]^{1/\nu_1} = \left[\frac{K'_{M^{\nu_2 \cdot}} (M_S^{\nu_1 \cdot})}{(M_L^{\nu_2 \cdot})}\right]^{1/\nu_2}$$

oder:

$$\frac{K'^{\nu_2}_{M^{\nu_1 \cdot}}}{K'^{\nu_1}_{M^{\nu_2 \cdot}}} \cdot \frac{(M_S^{\nu_1 \cdot})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2 \cdot})^{\nu_1}} = \frac{(M_L^{\nu_1 \cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2 \cdot})^{\nu_1}}. \tag{83}$$

Nun wollen wir annehmen, dass $K'_{M^{\nu_1 \cdot}}$ gegen $K_{M^{\nu_2 \cdot}}$ gross ist, dass also die Ionen $M^{\nu_1 \cdot}$ viel unedler sind als $M^{\nu_2 \cdot}$.

In diesem Falle wird das Verhältnis $\frac{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}$ sehr gross sein und viel grösser als $\frac{(M_S^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}$, weil $\frac{K'^{\nu_2}_{M^{\nu_1\cdot}}}{K'^{\nu_1}_{M^{\nu_2\cdot}}}$ so ausserordentlich gross ist.

Ist nun $\frac{(M_S^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}$ nicht sehr klein, so wird $\frac{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}$ stets einen sehr grossen positiven Wert haben. Nun kann aber $(M_L^{\nu_1\cdot})$ keinen beliebig grossen Wert haben, während $(M_L^{\nu_2\cdot})$ beliebig klein sein kann. Hieraus folgt, dass der sehr grosse Wert von $\frac{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}$ durch den kleinen Wert von $(M_L^{\nu_2\cdot})$ verursacht wird.

Nennen wir die Totalkonzentration der Ionen C, dann wird also praktisch $(M_L^{\nu_1\cdot}) = C$ sein.

Man kann in diesem Falle also für (80) schreiben:

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_1 F}\ln\frac{K'_{M^{\nu_1\cdot}}}{C} - \frac{RT}{\nu_1 F}\ln(M_S^{\nu_1\cdot})\,. \tag{84}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass, wenn die Totalionenkonzentration C konstant ist, bei Vergrösserung der Konzentration des unedlen Ions im Metalle das Potential negativer, und bei Verkleinerung dieser Konzentration positiver wird.

Versucht man nun die Gesamtkonzentration der Ionen in die Potentialgleichung einzuführen, so gelangt man zu einer komplizierten Formel, wenn ν_1 und ν_2 verschieden sind.

Einfacher wird es, wenn ν_1 und ν_2 gleich sind, wie z. B. bei dem Merkuro- und Merkuriion. In diesem Falle wird (80) für Merkuri:

$$\Delta = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}(Hg_S^{\cdot\cdot})}{(Hg_L^{\cdot\cdot})} \tag{85}$$

und (81):

$$\Delta = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})}{(Hg_{2L}^{\cdot\cdot})} \tag{86}$$

und die Beziehung (83) lautet dann:

$$\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}(Hg_S^{\cdot\cdot})}{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})} = \frac{(Hg_L^{\cdot\cdot})}{(Hg_{2L}^{\cdot\cdot})}\,. \tag{87}$$

Nennt man die gesamte Konzentration der Merkuri- und Merkuroionen in der Flüssigkeit C[1]), so wird:

$$(Hg^{\cdot\cdot}) + (Hg_2^{\cdot\cdot}) = C\,. \tag{88}$$

[1]) Diese Methode ist von van Laar benutzt worden, um den Potentialsprung einer Legierung gegen eine Lösung der Ionen zu berechnen (Lehrbuch der Theoretischen Elektrochemie 1907).

Hierdurch wird (87):

$$\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot})}{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})} = \frac{(Hg_L^{\cdot\cdot})}{C-(Hg_L^{\cdot\cdot})} \tag{89}$$

oder:

$$(Hg_L^{\cdot\cdot}) = C\,\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot})}{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})}. \tag{90}$$

Bei Substitution dieses Wertes in (85) erhält man:

$$\varDelta = -\frac{RT}{2F}\ln K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2S}^{\cdot\cdot}) + \frac{RT}{2F}\ln C. \tag{91}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich erstens, dass das Potential von Quecksilber von konstanter Zusammensetzung, d. h. von einer konstanten, jedoch übrigens beliebigen Menge $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Hg_2^{\cdot\cdot}$, in derselben Weise von der Konzentration in der Lösung abhängt, ob das Metall im innerlichen Gleichgewichte ist oder nicht. Die Tatsache, dass das Potential eines Metalles nach der Nernstschen Gleichung mit der Ionenkonzentration variiert, ist also im Falle des Quecksilbers kein Beweis dafür, dass es sich um ein wirkliches Gleichgewichtspotential, d. h. ein Gleichgewichtspotential eines unären Metalles, handelt. Bei Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern, enthält Gleichung (91) höhere Potenzen von C; diese werden daher eine kompliziertere Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung zeigen. Des weiteren zeigt Gleichung (84), in welcher Weise das Potential mit der Konzentration der beiden Quecksilberionen in der metallischen Phase variiert. Setzen wir zur Vereinfachung $C = 1$ und schreiben wir statt natürlicher Logarithmen 10-Logarithmen, so wird (91):

$$\varDelta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log\left[K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})\right]. \tag{92}$$

Für Quecksilber, das nur Merkuriionen enthielt, wäre also:

$$\varDelta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}). \tag{93}$$

Enthielt dasselbe nur Merkuroionen, so wäre:

$$\varDelta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2S}^{\cdot\cdot}). \tag{94}$$

Zwischen diesen Werten liegt das Potential von Quecksilber, das $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Hg_2^{\cdot\cdot}$ enthält.

In welcher Weise das Potential mit dem Gehalte an diesen beiden variiert, hängt von den relativen Werten von $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}(Hg_S^{\cdot\cdot})$ und $K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})$ ab.

Ist letzteres gross gegen ersteres, so hat das Glied $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}(Hg_{2S}^{\cdot\cdot})$ nur einen geringen Einfluss, und das Potential wird mit grosser Annäherung durch Gleichung (94) dargestellt.

Nur wenn $Hg_{2S}^{\cdot\cdot}$ sehr klein wird, wird auch $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}(Hg_S^{\cdot\cdot})$ von Ein-

fluss werden. Bei der anodischen Polarisation, wobei hauptsächlich die unedleren Ionen herausgelöst werden, wird das Potential also nach (94) ansteigen.

14. Es herrscht im Metalle innerliches Gleichgewicht.

In den vorigen Abschnitten haben wir uns hauptsächlich mit den Gleichungen des heterogenen Gleichgewichts beschäftigt. Wir wollen jetzt annehmen, dass im Metalle innerliches Gleichgewicht besteht, und dass auch im Elektrolyt das übereinstimmende Gleichgewicht herrscht. Jetzt ist bei gegebener Temperatur und Druck die Konzentration der Metallatome, Ionen und Elektronen bestimmt. Es wird also $(M_S^{\nu_1\cdot})$ und $(M_S^{\nu_2\cdot})$ konstant, und folglich ist auch nach Gleichung (83):

$$\frac{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}} = K, \qquad (95)$$

Zu dieser Schlussfolgerung gelangt man auch auf folgende Weise: Wenn im Metalle innerliches Gleichgewicht herrscht, so werden auch in der koexistierenden Flüssigkeit folgende Gleichgewichte bestehen:

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1\cdot} + \nu_1 \Theta_L, \qquad (96)$$

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_2\cdot} + \nu_2 \Theta_L, \qquad (97)$$

$$M_L^{\nu_1\cdot} \rightleftarrows M_L^{\nu_2\cdot} + (\nu_2 - \nu_1)\, \Theta_L. \qquad (98)$$

Aus zwei dieser Gleichungen ergibt sich nun:

$$\nu_2 M_L^{\nu_1\cdot} \rightleftarrows \nu_1 M_L^{\nu_2\cdot} + (\nu_2 - \nu_1)\, M_L, \qquad (99)$$

so dass durch Anwendung des Wasserwirkungsgesetzes folgt:

$$K_1 = \frac{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}\,(M_L)^{\nu_2-\nu_1}}{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}. \qquad (100)$$

Es zeigt sich also, dass, wenn wir uns nicht mit den Elektronen beschäftigen, das Gleichgewicht im Elektrolyten, und auch im Metalle im ganzen als das Gleichgewicht (99) aufgefasst werden kann.

Da nun (M_L) eine konstante Grösse ist, muss:

$$\frac{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}} = K_1, \qquad (101)$$

also auch eine Konstante sein.

Wenn also die Totalkonzentration verdoppelt, so würde, wenn keine Umwandlung stattfand, K_1' abnehmen, weil $\nu_2 > \nu_1$. Hieraus folgt, dass in diesem Falle die Menge des höherwertigen Ions also stärker zunehmen wird als diejenige des minderwertigen.

Dies ergibt sich übrigens sofort aus Gleichung (99). Weil M_L

konstant ist, und $\nu_2 > \nu_1$, wird sich das Gleichgewicht bei zunehmender Konzentration nach rechts verschieben. Demzufolge wird also der Potentialsprung durch Erhöhung der Ionenkonzentration positiver werden.

Dies zeigt auch die Elektronengleichung:

$$\varDelta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\Theta' \, (\Theta_S)}{(\Theta_L)} \,. \tag{33a}$$

Wenn man nämlich bedenkt, dass:

$$M_L^{\nu_1\cdot} \rightleftarrows M_L^{\nu_2\cdot} + (\nu_2 - \nu_1)\, \Theta_L \,, \tag{98}$$

so wird durch Konzentrationserhöhung sich das Gleichgewicht nach links verschieben; (Θ_L) wird daher abnehmen, und $\varDelta$ nach (33a) positiver werden.

15. Polarisation und Passivität eines Metalles mit Ionen verschiedener Wertigkeit.

Bei den Metallen, welche nur eine Art Ionen enthalten, haben wir gesehen, dass Polarisation und Passivität dadurch auftreten können, dass die Zahl der Ionen und Elektronen durch ungenügend rasche Herstellung des innerlichen Gleichgewichtes an der Oberfläche des Metalles eine Änderung erleidet.

Betrachten wir jetzt ein Metall, welches zwei verschiedene Ionenarten enthält, so kann auch hier aus demselben Grunde Polarisation und Passivität eintreten, aber wenn das innerliche Gleichgewicht sich nicht rasch genug herstellt, tritt hier noch ein zweiter Umstand auf, welcher zur anodischen Polarisation und Passivität führt, nämlich dieser, dass, wie in den zwei ersten Abhandlungen über diesen Gegenstand ausführlich gezeigt wurde, in diesem Falle die Konzentration des edleren Ions in der Metalloberfläche zunimmt, und die des unedleren abnehmen wird, wobei, wie auch hier S. 26 gezeigt wurde, der Potentialsprung steigt. Bei der kathodischen Polarisation findet das umgekehrte statt. Es leuchtet daher ein, dass ein solches Metall, besonders wenn die eine Ionenart viel edler ist als die andere, am meisten dazu geeignet sein wird, die Erscheinungen der Polarisation und der Passivität in ihrem ganzen Umfang zu zeigen.

Wir wollen diese Erscheinung hier noch etwas näher betrachten.

Dabei gehen wir von der Annahme aus, dass stets heterogenes Gleichgewicht bestehen bleibt, welches durch folgende Symbole ausgedrückt wird:

$$\begin{array}{ccccc} \nu_2\,\Theta_S & M_S^{\nu_2\cdot} & M_S & M_S^{\nu_1\cdot} & \nu_1\,\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \\ \nu_2\,\Theta_L & M_L^{\nu_2\cdot} & M_L & M_L^{\nu_1\cdot} & \nu_1\,\Theta_L \end{array} \tag{102}$$

Diese heterogenen Gleichgewichte bestehen immer, während die entsprechenden homogenen innerlichen Gleichgewichte:

$$\left.\begin{array}{l} \nu_2\,\Theta_S + M_S^{\nu_2\cdot} \rightleftarrows M_S \rightleftarrows M_S^{\nu_1\cdot} + \nu_1\,\Theta_S \\ \text{und:}\quad \nu_2\,\Theta_L + M_L^{\nu_2\cdot} \rightleftarrows M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1\cdot} + \nu_1\,\Theta_L \end{array}\right\} \qquad (103)$$

nur dann bestehen, wenn das unäre Metall sich mit dem Elektrolyten in Gleichgewicht befindet.

Während der anodischen und kathodischen Polarisation bestehen allein die Gleichgewichte (102), denn die Gleichgewichte (103) sind gestört, doch es finden Umwandlungen statt, welche bei Stromunterbrechung das Metall wieder in den Gleichgewichtszustand zurückführen werden, wodurch auch das unäre elektromotorische Gleichgewicht wieder hergestellt wird.

In den ersten zwei Abhandlungen ist, weil nur von Metallen mit verschiedenen Ionenarten die Rede war, als Ursache der Polarisation und Passivität stets die langsame Einstellung der innerlichen Gleichgewichte genannt:

$$M^{\nu_1\cdot} + \nu_1\,\Theta \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + \nu_2\,\Theta. \qquad (104)$$

Dieses ist vollkommen richtig, aber wir können noch hinzufügen, dass auch, wenn dieses Gleichgewicht sich mit sehr grosser Geschwindigkeit einstellte, Polarisation und Passivität auftreten würden, wenn die folgenden zwei Gleichgewichte:

$$\left.\begin{array}{l} M \rightleftarrows M^{\nu_1\cdot} + \nu_1\,\Theta \\ \text{und:}\quad M \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + \nu_2\,\Theta. \end{array}\right\} \qquad (105)$$

sich langsam einstellten.

Umgekehrt sieht man sofort ein, dass, wenn das innerliche Gleichgewicht (104) sich auf direktem Wege nicht einstellte, dagegen (105) mit grosser Geschwindigkeit, das Gleichgewicht (104) sich doch mit grosser Geschwindigkeit einstellen würde, aber jetzt auf indirektem Wege. Es leuchtet also ein, dass der eigentliche Grund für das Auftreten der Polarisation und Passivität in der langsamen Einstellung der innerlichen Teilgleichgewichte (105) liegt.

Die Tatsache, dass sich ein Metall sogar in Berührung mit dem Elektrolyten langsam in innerliches Gleichgewicht stellt, scheint in Widerspruch mit der an sich sehr wahrscheinlichen Annahme zu stehen, dass die Gleichgewichtseinstellung in der Flüssigkeit schnell verläuft. Denn das Metall kann sich auch dadurch in innerliches Gleichgewicht stellen, dass, während in der Flüssigkeit die ungeladenen Atome sich nach der Gleichung:

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1\cdot} + \nu_1\,\Theta_L$$

in Ionen und Elektronen spalten, die ungeladenen Atome aus dem Metall in Lösung gehen, und die Ionen und Elektronen aus der Lösung in das Metall übergehen.

In der Tat wird eine solche innerliche Gleichgewichtseinstellung an der Metalloberfläche durch die Flüssigkeit stattfinden können. Die Menge des Metalles, welche sich in dieser Weise transformiert, kann jedoch nur äusserst klein sein, weil die gesättigte Lösung des Metalles so wenig Metallatome enthält, dass auch für den Fall, dass die Reaktionskonstante sehr gross ist, die Menge des umgewandelten Metalles nur verschwindend klein sein kann. Findet die Herstellung des innerlichen Gleichgewichtes wie gewöhnlich in relativ kurzer Zeit, z. B. innerhalb einer Viertelstunde statt, dann wird man also sagen können, dass die Transformation praktisch ausschliesslich in der Metalloberfläche verläuft.

Im Metalle muss also die Reaktion:

$$M_s \rightarrow M_s^{\nu_1 \cdot} + \nu_1 \Theta_s$$

verlaufen, bis sich das innerliche Gleichgewicht wieder hergestellt hat.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass in dieser Auseinandersetzung vorausgesetzt ist, dass das Metall in Kontakt mit der Flüssigkeit bleibt, in welcher es polarisiert worden ist, oder dass es in eine Flüssigkeit übergeführt wird, in welcher die Konzentration der $M^{\nu_1 \cdot}$-Ionen und Elektronen kleiner ist als in der Flüssigkeit, welche mit dem unären Metall in elektromotorischem Gleichgewicht ist. In diesem Falle wird obengenannte Ionisation in kurzer Zeit eine genügende Zunahme der Konzentration der $M^{\nu_1 \cdot}$-Ionen geben müssen, damit diese Ionen und Elektronen durch Fällung das Metall wieder in den innerlichen Gleichgewichtszustand überführen können, was aber, wie unter 4. gezeigt wurde, nur sehr langsam stattfinden kann.

In einigen Fällen wird es aber möglich sein, das Metall in einen Elektrolyten hineinzuführen, in welchem die Konzentration der $M^{\nu_1 \cdot}$-Ionen und Elektronen grösser ist als in der Flüssigkeit, welche bei derselben Totalionenkonzentration mit dem unären Metall in innerlichem Gleichgewicht sein kann, und dann liegt der Fall natürlich ganz anders! Denn unter diesen Umständen werden die $M^{\nu_1 \cdot}$-Ionen und Elektronen sich auf das Metall absetzen, ohne dass die obengenannte Reaktion stattzufinden braucht. In diesem Falle wird der Elektrolyt das Metall also in kurzer Zeit in den innerlichen Gleichgewichtszustand überführen können.

16. Die katalytischen Einflüsse des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.

Am Schlusse unserer Betrachtungen über Polarisation und Passivität eines Metalles wollen wir noch erwähnen, dass wir unsere Auffassungen bezüglich der katalytischen Einflüsse von Wasserstoff und Sauerstoff haben ändern müssen.

Wie Herr Foerster uns mitteilte, folgt aus seinen interessanten Untersuchungen[1]), dass Sauerstoff ein negativer Katalysator bei der anodischen Polarisation ist, während Wasserstoff einen negativ katalytischen Einfluss auf die kathodische Polarisation ausübt. Aus dieser gut konstatierten Tatsache lässt sich also schliessen, dass Wasserstoff und Sauerstoff die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts im Metalle verzögern.

Diese Gase sind also in dieser Hinsicht negative Katalysatoren. — Ungeachtet dessen kann aber jedes dieser Gase in statu nascendi einen positiv katalytischen Einfluss ausüben, wenn nämlich das Metall das andere Gas enthält, denn in diesem Falle wird der eine negative Katalysator von dem anderen unter Bildung von Wasser weggenommen.

Auf diese Erscheinung, welche sich sehr schön demonstrieren lässt, kommen wir in der nächsten Abhandlung zurück.

17. Polarisationserscheinungen bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorentwicklung.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Erscheinungen treten nicht nur bei den Metallen auf, sondern auch bei Wasserstoff, Sauerstoff- und Chlorentwicklung sind Polarisationsspannungen beobachtet worden, und es ist nicht ohne Bedeutung, hier zu zeigen, dass auch diese Erscheinungen sich aus demselben Gesichtspunkt erklären lassen.

Bei der Chlorentwicklung muss z. B. folgende Reaktion stattfinden:

$$\begin{array}{c} 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,Cl + 2\,\Theta \\ \downarrow\uparrow \quad \\ Cl_2 \quad \end{array}$$

Wenn nun diese Reaktion an der Metalloberfläche in irgendwelcher Weise verzögert wird, und man kann hier eine Verzögerung ebenso gut annehmen wie bei der Reaktion $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta$, so wird dies auch eine Polarisation verursachen. Denn durch eine Verzögerung der Ab-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 85 (1916).



spaltung von Elektronen aus Cl' wird an der Grenze Metall-Flüssigkeit die Konzentration der Chlorionen ansteigen. Dadurch wird das Metall ein Potential gegen die Flüssigkeit zeigen, das positiver ist als das Gleichgewichtspotential.

Die hier gegebenen Betrachtungen sind, sofern uns bekannt ist, neu. Nur eine Abhandlung haben wir in der Literatur gefunden, in welcher Äusserungen angetroffen werden, welche auf die gleiche Auffassung der elektromotorischen Gleichgewichte hinweisen.

Es ist dies eine Arbeit von Haber und Zawadski[1]), in dessen Anhang die erwähnten Äusserungen vorkommen, welche aber nicht weiter ausgearbeitet worden sind.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Begriffe „Löslichkeitsprodukt eines Metalles" und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles" eingeführt, mittels welchen Begriffen verschiedene elektrochemische Prozesse erklärt wurden, wie Auflösung eines Metalles durch Halogene, Auflösung eines Metalles in reinem Wasser und Säuren, Reaktionen von Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern. — Hierbei wurde anschliessend gezeigt, dass die heterogenen Prozesse zwischen festem Stoff und Flüssigkeit, welche mit grösserer Geschwindigkeit stattfinden, zum grössten Teil an der Berührungsfläche des festen Körpers, und nicht in der Lösung verlaufen.

2. Es wurden neue Beziehungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt abgeleitet, und gezeigt, dass sich auch Beziehungen aufstellen lassen, in welchen das „Löslichkeitsprodukt des Metalles" eingeführt ist. Dabei wurde gezeigt, auf welche Weise man die Maximalwerte der Löslichkeitsprodukte von Metallen und die Minimalwerte der Löslichkeitsquotienten von Nichtmetallen finden kann.

3. Es wurden die Dissociationskonstanten vom Ionisationsgleichgewicht bei Metallen berechnet.

4. Es wurde die Löslichkeit von Metallen in nicht-wässerigen Flüssigkeiten betrachtet.

5. Es wurden Beziehungen für die Potentialdifferenz eines ν-wertigen Metalles gegen die Lösung seiner Ionen abgeleitet, und gezeigt, dass die hierbei zugrunde liegenden Betrachtungen allgemein anwend-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 28 (1911).

bar sind. So ist z. B. das heterogene Gleichgewicht zwischen einem festen Salz und seiner gesättigten Lösung ein elektromotorisches Gleichgewicht.

6. Es wurden die Erscheinungen Polarisation und Passivität für den Fall betrachtet, dass das Metall nur eine Ionenart enthält.

7. Es wurde der Fall betrachtet, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält, und die Gleichungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt abgeleitet.

8. Es wurde der Zustand besprochen, in welchem das Metall sich befindet, wenn es in innerlichem Gleichgewicht ist.

9. Es wurden die Erscheinungen der Polarisation und Passivität für den Fall besprochen, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält.

10. Es wurde kurz auf die katalytischen Einflüsse des Wasserstoffs und des Sauerstoffs hingewiesen.

11. Schliesslich wurde gezeigt, dass die Polarisationserscheinungen bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorentwicklung sich aus demselben Gesichtspunkt erklären lassen wie bei den Metallen.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1916.

Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie.

Von

A. Smits[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 16.)

1. Übersicht von organischen Pseudosystemen.

Das Auftreten eines Stoffes in zwei oder mehr gleichartigen Phasen habe ich mit dem Namen Phasen-Allotropie angegeben, indem das Vorkommen von verschiedenen Molekülarten eines selben Stoffes mit dem Namen von Molekularallotropie angedeutet wurde. Wie bekannt, ist eine der Folgerungen, wozu die Theorie der Allotropie führt, diese, dass Phasenallotropie ihren Grund findet in Molekularallotropie.

Das Gebiet, auf welchem das Bestehen von Molekularallotropie am leichtesten zu beweisen ist, ist das Gebiet der organischen Chemie, und diese Tatsachen meine ich dem zuschreiben zu müssen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Molekülarten, welche die Erscheinung von Isomerie oder Polymerie zeigen, in der organischen Chemie im allgemeinen viel geringer ist als in der anorganischen; bei organischen Stoffen scheint sie selbst in vielen Fällen nicht wahrnehmbar zu sein.

Die Stoffe, bei welchen dieses aber wohl der Fall ist und welche man früher mit dem Namen von Tautomeren angegeben hat, sind bis heute ziemlich klein in Anzahl, aber ohne Zweifel wird diese Anzahl zunehmen, je nachdem das Experiment verfeinert wird.

Es liegt auf der Hand, dass eine Prüfung der Theorie der Allotropie am leichtesten auszuführen sein wird auf dem Gebiete der organischen Chemie, aber andererseits ist eine Prüfung auf anorganischem Gebiete, besonders bei Elementen, wissenschaftlich interessanter.

Das Experiment wird deshalb sowohl auf anorganischem wie auf organischem Gebiete fortgesetzt, und das Ziel von dieser Mitteilung ist,

[1]) Schon publiziert in den Verst. Kon. Acad. v. Wet. 24, 283 (1915).

auf das riesenhafte Arbeitsfeld hinzuweisen, welches sich auf organischem Gebiet für ein Studium in dieser Richtung für uns öffnet.

Bancroft[1]) hat zuerst bei dem Studium von Systemen von organischen Stoffen, welche in zwei verschiedenen Stoffen auftreten können, den Einfluss der Zeit in Rechnung gebracht. Bei dieser Betrachtung kam er zu drei Fällen:

1. Das Zeitelement fällt weg, weil das (innerliche) Gleichgewicht sich praktisch momentan einstellt.

2. Die Einstellung des (innerlichen) Gleichgewichtes geschieht so langsam, dass sogenannte „falsche Gleichgewichte“ auftreten, für welchen Fall Bakhuis Roozeboom[2]) verschiedene T, X-Figuren ableitete.

3. Das (innerliche) Gleichgewicht stellt sich mit einer solchen Geschwindigkeit ein, dass das System sich bei raschem Arbeiten binär, aber bei langsamem Arbeiten unär verhält.

Die Stoffe, welche zu der letzten Gruppe gehören, und ihre Anzahl ist besonders auf organischem Gebiete unzweifelbar enorm gross, liefern ein in höherem Masse lohnendes Untersuchungsmaterial.

Bancroft war der erste, welcher in dem von Zincke[3]) untersuchten Dichloorstilbeen ein pseudobinares System entdeckte und sein Verhalten erklärte. Zincke hatte gefunden, dass, wenn die höchstschmelzende Form lange Zeit in geschmolzenem Zustand gehalten wurde (200°), eine Erstarrungspunkterniedrigung von 192 bis 160° auftrat, was, wie Bancroft angab, dem zugeschrieben werden musste, dass der Stoff sich bei 200° in (innerliches) Gleichgewicht gestellt hatte, wobei die Moleküle von der einen Form sich zum Teil in diejenigen von der anderen umgesetzt hatten.

Unter den organischen Stoffen, welche in verschiedenen isomeren Formen vorkommen können, findet man in der Literatur in sehr vielen Fällen Schmelzpunktsänderungen, welche einer Umsetzung in der Richtung des innerlichen Gleichgewichts, oder einer Verzögerung der innerlichen Gleichgewichtseinstellung zugeschrieben werden müssen.

Besonders die Gruppe der Oximen liefert verschiedene Beispiele. In dieser Hinsicht ist an erster Stelle zu nennen Acetaldoxim, von Dunstan und Dymond[4]) studiert, und später von Carveth[5]) näher untersucht. Dann kann genannt werden Benzaldoxim, wovon die ersten

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 143 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 298 (1899).
[3]) Lieb. Ann. **198**, 115 (1879).
[4]) Journ. chem Soc. **61**, 470 (1892); **65**, 206 (1894).
[5]) Journ. phys. Chem. **2**, 159 (1898).

Angaben von Beckmann[1]) herkommen, dem Entdecker der isomeren Umwandlungen dieser Körper. Dieser Stoff wurde näher untersucht von Cameron[2]), dessen Resultate später durch das Studium von Schoevers[3]) kontrolliert und verbessert sind. Carveth[4]) untersuchte auch noch ein anderes Oxim, nämlich p-Anisoldoxim, von welchem Beckmann[5]) gleichfalls zwei Isomeren gefunden hatte.

Ein sehr interessanter Stoff ist das Benzilorthocarbonsauer, wovon Graebe und Juillard[6]) zwei deutlich verschiedene kristallisierte Produkte fanden, das eine weiss, das andere gelb. Indem Enantiotropie in der anorganischen Chemie eine sehr viel vorkommende Erscheinung ist, findet man diese Erscheinung in der organischen Literatur nur äusserst selten erwähnt. Unzweifelhaft würde es fehlerhaft sein, zu meinen, dass hieraus abgeleitet werden konnte, dass die Erscheinung von Enantiotropie auf organischem Gebiete sich wirklich nur bei grosser Ausnahme vortut. Eher sollte dieser Umstand erstens hieran zugeschrieben werden müssen, dass durch die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Molekülarten von organischen Stoffen, die Erscheinung von Enantiotropie sich viel weniger leicht offenbart, und zweitens, weil eine genaue systematische Untersuchung in dieser Richtung vollkommen fehlt. Von Benzilorthocarbonsauer ist es aber bekannt, dass dieser Stoff enantiotrop ist. Soch[7]) hat dieses nämlich mit Sicherheit festgestellt und die Untersuchung von Graebe[8]) bedeutend ausgebreitet. Eine grosse, sehr interessante Gruppe von allotropen Stoffen mit deutlicher Transformation haben wir weiter in den Keto- und Enolverbindungen.

Wolf[9]) widmete eine Untersuchung an Formylphenylessigester, von welcher Wislicenus[10]) ein paar Jahre früher zwei Modifikationen entdeckt hatte, nämlich die feste Keto- und die flüssige Enolverbindung. In der letzten Zeit sind eine Anzahl Untersuchungen über andere Stoffe mit intra-molekularen Umwandlungen publiziert von Dimroth[11]). Diese

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 2768 (1887); **37,** 3042 (1902).
2) Journ. phys. Chem. **2,** 409 (1898).
3) Dissertation 43.
4) Journ. Phys. Chem. **3,** 437 (1899).
5) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 2103 (1890).
6) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 2003 (1888).
7) Journ. phys. Chem. **2,** 364 (1898).
8) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 1344 (1890).
9) Journ. Phys. Chem. **4,** 123 (1900).
10) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 2933 (1887); **28,** 767 (1895).
11) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 4041 (1902); Lieb. Ann. **335,** 1 (1 904); **338,** 243 (1905); **364,** 183 (1909); **373,** 336 (1910); **337,** 127 (1910).

sehr interessanten Publikationen handeln über die Untersuchungen bei Derivaten von Triazol hauptsächlich in verschiedenen Lösungsmitteln.

Immer ist eine der Isomeren eine Säure, welche sich titrimetrisch bestimmen lässt, was für das Studium der Umsetzungserscheinungen ein sehr günstiger Umstand ist.

Ein anderer Stoff, welcher durch sein eigentümliches Verhalten schon verschiedene Forscher gefesselt hat, ist das Hydrazon von Acetaldehyd, von welchen Fischer[1]) zwei Modifikationen entdeckte.

Bamberger und Pemsel[2]) leiteten eine nähere Untersuchung ein, ein paar Jahre später auch Lockemann und Liesche[3]), und sechs Jahre später Laws und Sidgwick[4]), aber keine von diesen Forschern haben das Verhalten von diesen eigenartigen Stoffen zu entwirren gewusst. Ein anderes Hydrazon, welches sich bei den vorigen unmittelbar anschliesst, ist das *p*-Nitrobenzal-Phenylmethylhydrazon, das von Backer[5]) untersucht ist. Von diesen Stoffen bestehen auch zwei Modifikationen, eine gelbe und eine rote, doch in welchem Zusammenhang diese zwei Formen zueinander stehen, ist noch nicht bekannt.

Das System Ureum-Ammoniumcyanat von Walker und Hambly[6]) näher untersucht, ebenso wie das System Sulfo-Ureum-Ammoniumsulfocyanat von Volhard[7]), Waddell[8]), Reynolds und Werner[9]), Findlay[10]), und zum Schluss von Smits und Kettner[11]) studiert, gehören ebenso zu den organischen Pseudosystemen, ebenso wie Cyan-Paracyan, von Terwen[12]) untersucht, und Cyanwasserstoffsäure, Cyanursäure und Cyamelid von Troost und Hautefeuille[13]) in Arbeit genommen.

Unter den organischen Nitroverbindungen gibt es einige, welche zu der Gruppe der Pseudosäuren gehören, wie Hantsch[14]) und Holleman[15]) bei der Untersuchung von Bromphenylnitromethan und bei

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 795 (1896).
2) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 85 (1903).
3) Lieb. Ann. **342**, 14 (1905).
4) Journ. Chem. Soc. **99**, 2085 (1911).
5) Dissertation, Leiden 1911.
6) Journ. Chem. Soc. **67**, 746 (1895).
7) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 92 (1874).
8) Journ. Phys. Chem. **2**, 525 (1898).
9) Journ. Chem. Soc. **83**, 1 (1903).
10) Journ. Chem. Soc. **85**, 403 (1904).
11) Versl. Kon. Akad. v. Wet **21**, 669 (1912).
12) Dissertation, Amsterdam 1913.
13) Compt. rend. **66**, 795; **67**, 1345.
14) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 699, 2251 u. 2253 (1896).
15) Kon. Akad. v. Wet 1906.

Phenylnitromethan fanden. — Auch diese Körper müssen also zu den Pseudosystemen gerechnet werden.

Dasselbe ist zu bemerken von dem Dimethylketol, von Pechmann und Dahl[1]) untersucht; dem Benzolazocyanessigester, von F. Krückeberg[2]) studiert; dem Benzylideenhydrindon von Kipping[3]), und dem Tolandibromid von Limpricht und Schwanert[4]).

Auch auf dem Gebiete der Strukturisomerie ist Tautomerie oder innerliche Umwandlung beobachtet. So fand Polak[5]) dafür ein schönes Beispiel in der Para- und Metabenzoldisulfosäure, und Smits und Vixseboxse[6]) in Methylrhodanide und Methylsenföl. Terwen[7]) sprach im Zusammenhang hiermit schon die Meinung aus, dass Strukturisomeren vielleicht sehr langsam ineinander übergehende Tautomeren sind.

2. Betrachtung der binären-pseudoternären Systeme, welche aus einem allotropen Stoffe mit einem Lösungsmittel bestehen.

Die hier gegebene Übersicht von organischen Stoffen, welche ohne Zweifel zu den Pseudosystemen gehören, kann keinesfalls auf Vollständigkeit Anspruch machen, nach welcher auch nicht gestrebt wurde. Das Ziel war nur, durch eine blosse Aufzählung einiger Tatsachen zu zeigen, wie enorm gross das Gebiet in der organischen Chemie ist, auf welches man die Theorie der Allotropie prüfen kann. — Hier und da hat man sich wohl bemüht, um den Zusammenhang zwischen der pseudobinären und unären Schmelzfigur zu finden, doch nirgends ist dieses Studium vollständig.

Bancroft und seine Schüler sind dabei am weitesten gegangen, doch die Theorie der Allotropie wünscht mehr.

Eine systematische Untersuchung von allotropen, sich transformierenden Stoffen, mit einem Lösungsmittel, wobei man ein pseudoternäres System bekommt, in welches die Lage von dem Isotherm der innerlichen Gleichgewichte in den Flüssigkeitsphasen zu der Kenntnis führt, welche feste Phase bei bestimmter Temperatur die stabile und welche die metastabile ist, auch dieses Problem ist heute noch nicht genügend untersucht worden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2421 (1890).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 579 (1892); [2] **47**, 591 (1893).
[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 499 (1893).
[4]) Lieb. Ann. **145**, 348 (1868).
[5]) Dissertation, Amsterdam.
[6]) Kon. Akad. v. Wet., 31. Mai 1913.
[7]) Dissertation, Amsterdam 1908.

Dimroth hat zwar in dieser Richtung, wie wir gleich zeigen werden, sehr interessante Untersuchungen gemacht, doch ein systematisch durchgeführtes Studium bei verschieden konstanten Temperaturen kann uns hier allein weiter bringen.

Um dieses zu zeigen, ist es nötig, die uns hier interessierende Arbeit Dimroths näher zu betrachten.

Dimroth[1]) hat die Formel von van 't Hoff[2]) benutzt hinsichtlich der Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel, doch in einer einigermassen modifizierten Form, nämlich in dieser Gestalt:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G\,, \tag{1}$$

in welcher C_A und C_B die Konzentrationen von den Stoffen A und B in den (innerlichen) Gleichgewichtszustand angeben bei einer bestimmten Temperatur.

L_A und L_B sind die Sättigungskonzentrationen von A und B in das reine Lösungsmittel, bei derselben Temperatur, in dem G eine Konstante ist, unabhängig von dem Lösungsmittel.

Dimroth weist jetzt darauf hin, dass aus dieser Beziehung interessante Folgerungen gezogen werden können, welche für die Bereitung von sich ineinander transformierenden Isomeren von grosser Wichtigkeit sind. Er sagt: Setzen wir voraus, dass für eine bestimmte Temperatur $G = 1$, dann folgt hieraus, dass, wenn man bei dieser Temperatur ein willkürliches Lösungsmittel mit den beiden Isomeren A und B sättigt, und festes A und festes B auf dem Boden liegen, das ganze System ungeändert im Gleichgewicht bleibt. Hierbei ist zu bemerken, dass die Temperatur, bei welcher dieses der Fall ist, die Temperatur des Umwandlungspunktes zwischen A und B bezeichnen würde, die Temperatur also, bei welcher die beiden festen Phasen A und B miteinander in Gleichgewicht sind[3]).

Ist $G < 1$, dann ist $\frac{C_A}{C_B} < \frac{L_A}{L_B}$. In diesem Falle wird die an den zwei festen Isomeren A und B gesättigte Lösung mehr A enthalten, als mit dem Gleichgewichtszustand übereinkommt. Dieses hat zur Folge, dass A sich in der Flüssigkeit umsetzt in B, indem dieser letzte Stoff auskristallisiert, und festes A in Lösung geht, bis das feste A ganz verschwunden ist. Das umgekehrte wird stattfinden, wenn $G > 1$. Anlässlich dieser Betrachtung sagt er: „Bringt man also zwei wechselseitig

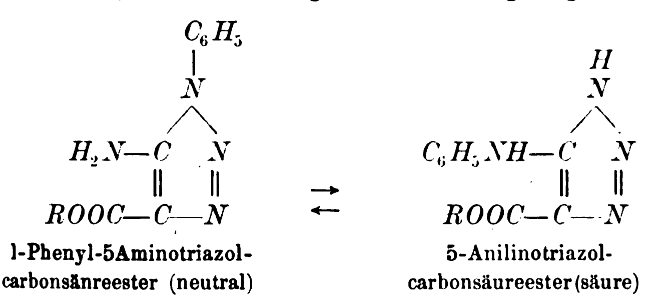
[1]) Lieb. Ann. **337**, 133 (1910).
[2]) Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie S. 219.
[3]) Lieb. Ann. **399**, 115 (1913).

mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so muss, wenn der Satz von van 't Hoff zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschliesslich von der Konstante G abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels."

Die Erfahrung, sagt Dimroth, ist hiermit aber in Widerspruch, denn es kommt oft vor, dass es möglich ist, Isomeren ineinander überzuführen durch Verwendung mit verschiedenen Lösungsmitteln. Er weist dabei besonders auf die Untersuchung von E. Bamberger[1]) hin, hinsichtlich der Isomeren von Nitroformaldehydrazonen, von welchen die α-Form durch Wasser oder Alkohol umgesetzt wird in die β-Form, indem umgekehrt die β-Modifikation durch Benzol-Chloroform oder Ligroine in die α-Modifikation transformiert wird.

Im Zusammenhang hiermit sagt er nachdrücklich: „Es kann kein Zweifel sein, dass diese mit Erfolg geübte Laboratoriumpraxis mit dem van t' Hoffschen Satze im Widerspruch steht."

Dieser Ausspruch kann einigermassen fremd erscheinen, weil Dimroth selber bei einer Prüfung mittels der Aminoderivaten von Triazolcarbonsäureester, welche die folgende Umsetzung zeigen:



1-Phenyl-5Aminotriazolcarbonsänreester (neutral) — 5-Anilinotriazolcarbonsäureester (säure)

eine sehr schöne Bestätigung fand, so dass eher ein Zweifel an die richtige Interpretation von genannter Laboratoriumspraxis zu erwarten gewesen war.

Dimroth bestimmte die Konzentration von den zwei Isomeren C_A und C_B in verschiedenen Lösungsmitteln, in welchen die Isomeren sich bei $\pm 60^0$ unter Einfluss von der katalytischen Wirkung von einer Spur einer Säure in Gleichgewicht gestellt hatten.

Weiter wurde die Löslichkeit von jeder der Isomeren, also L_A und L_B, bei derselben Temperatur in dasselbe Lösungsmittel bestimmt, und nachher mittels der Gleichung (1) die Grösse G berechnet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2061 (1901).

Die Untersuchung der Isomeren von den Äthyl- resp. Methylester lieferte jetzt das folgende interessante Resultat (vgl. untenstehende Tabelle).

Im allgemeinen liefert G einen guten konstanten Wert. Weil zufälligerweise der Wert von G bei dem Äthylester grösser und bei dem Methylester kleiner ist als 1, liess sich voraussagen, dass, wenn die zwei Isomeren von dem Äthylester bei 60° in Kontakt gelassen werden, mit der gesättigten Lösung die neutrale Form ganz verschwinden wird, indem mit dem Mythylester gerade das Gegenteil stattfinden muss.

Äthylester.

Oplosmiddel	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	G
Äther	20·7	8·4	2·4
Äthylalkohol	4·56	2·1	2·4
Toluol	1·53	0·74	2·1
Benzol	1·2	0·6	2·4
Nitrobenzol	0·85	0·33	2·6
Chloroform	0·32	0·19	1·7
Methylester.			
Äther	21·7	53·0	0·4
Methylalkohol	2·3	7·0	0·33
Toluol	1·8	4·3	0·33
Benzol	1·02	3·2	0·32
Nitrobenzol	0·8	2·2	0·36
Chloroform	0·32	1·1	0·32

Das Experiment war mit diesen Folgerungen in vollkommener Übereinstimmung, so dass die Untersuchung von diesen Isomeren eine schöne qualitative Bestätigung lieferte.

3. Eine allgemein gültige Beziehung, mittels welcher sowohl bei Isomeren, wie bei Polymeren auf äusserst einfache Weise festgestellt werden kann, welche Modifikation die stabile ist.

Die hier besprochenen Stoffe zeigen die Erscheinung von molekularer Allotropie, weil sie aus zwei verschiedenen Molekülarten aufgebaut sind. Ausserdem zeigen sie auch die Erscheinung von Phasenallotropie, weil der Stoff in zwei festen Phasen auftritt. Der Stoff ohne Lösungsmittel gehört also zu den pseudobinären Systemen, und nur wenn die verschiedenen Molekülararten in den homogenen Phasen miteinander in innerlichem Gleichgewicht sind, verhält das System sich unär, d. h. wie ein Stoff von einem Komponent. Studieren wir die zwei Modifikationen mit einem Lösungsmittel, dann hat man ein pseudoternäres System, welches binär wird, wenn die verschiedenen Molekül-

arten sich in die homogene Phase in innerlichem Gleichgewicht stellen. Um jetzt die von Dimroth besprochenen Fälle auf die meist übersichtliche Weise zu betrachten, will ich der Methode folgen, welche ich schon früher in der Publikation „Das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds im Lichte der Theorie und Allotropie"[1]) besprach.

Bei den Eckpunkten des gleichseitigen Dreiecks (Fig. 1) sind die Buchstaben A, B und C gesetzt, von welchen A und B die Pseudokomponenten darstellen, welche in dem festen Zustand beschränkt mischbar sind, indem C das Lösungsmittel angibt.

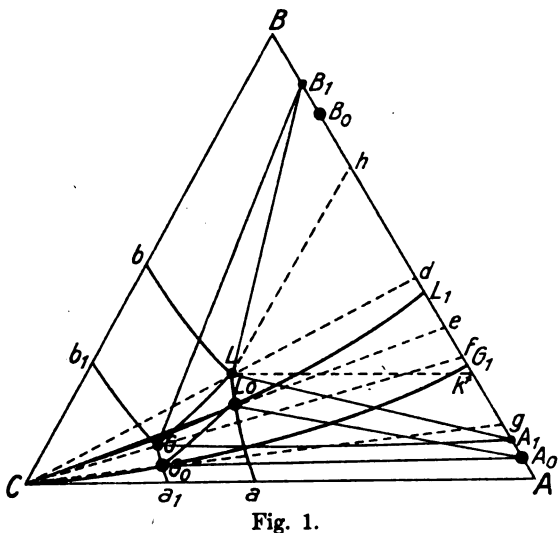


Fig. 1.

Für eine bestimmte Temperatur sind jetzt in diesem Dreieck angegeben u. m. die Löslichkeitsisothermen von der Mischkristallreihe AA_1, dargestellt durch die Kurve aL, und diejenige von der Mischkristallreihe BB_1, dargestellt durch die Kurve bL, so dass der Durchschnittspunkt L die gesättigte Lösung angibt, welche mit den Mischkristallphasen A_1 und B_1 koexistiert.

Wir denken uns hier die Lösungen auch im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, wodurch also der Druck nicht konstant ist.

Die Dampfisotherme, welche zu der Löslichkeitsisotherme aL gehört, ist die Linie a_1G, diejenige, welche zu der Löslichkeitsisotherme bL gehört, ist b_1G, so dass G die Dampfphase darstellt, welche in dem Vierphasengleichgewicht mit der gesättigten Flüssigkeit L und den zwei festen Phasen A_1 und B_1 koexistiert.

Stellt jetzt CL_0L_1 die Isotherme des innerlichen Gleichgewichts in der Flüssigkeit dar, d. h. die Linie, welche angibt, wie das innerliche Gleichgewicht zwischen A und B in der Flüssigkeitsphase sich verschiebt, durch Änderung der Konzentration des Lösungsmittels C, so sehen wir sofort ein, dass, da diese Linie die Löslichkeitsisotherme der Mischkristallreihe AA_1 schneidet, (Punkt L_0) bei innerlichem Gleichgewicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 385 (1913).

zwischen A und B von allen gesättigten Lösungen, nur die gesättigte Lösung L_0 stabil ist, welche dann natürlich koexistieren wird mit einer Mischkristallphase, welche sich ebenso in innerlichem Gleichgewicht befindet und hier angegeben ist durch A_0.

Auch ist weiter noch angegeben die Isotherme des innerlichen Gleichgewichts in dem Dampf CG_0G_1, so dass hieraus sofort folgt, dass bei innerlichem Gleichgewicht von allen gesättigten Dämpfen nur der Dampf G_0 stabil ist, so dass in dem stabilen Dreiphasengleichgewicht, Fest-Flüssigkeit-Dampf, die Phasen A_0, L_0 und G_0 miteinander koexistieren.

Die Zusammensetzung einer willkürlichen Phase ist, wie bekannt, sehr leicht anzugeben. So findet man die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase L durch Ziehen einer Linie in diesem Punkt parallel an die Seite CB und eine andere parallel an die Seite CA, wie dieses in Fig. 1 gemacht worden ist. Die eine Linie begegnet der Seite AB in h und die andere in k. Die Anzahl Gramm Mol. A, oder x, wird nun angegeben durch Bh, die Anzahl Gramm Mol. B, oder y, durch AK, und die Anzahl Gramm Mol. Lösungsmittel C, oder $1-x-y$, durch hk.

Weiter kann man, wenn es allein um das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B zu tun ist, z. B. in demselben Punkte L, diesen auch wieder auf einfache Weise finden, wenn man durch die Punkte C und L eine gerade Linie zieht.

Diese Linie begegnete der Seite AB in dem Punkt d. In jedem Punkte der Linie Cd ist das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B überall dasselbe, also ist dieses in d auch dasselbe wie in L. — In d ist das Verhältnis:

$$\frac{Bd}{Ad} = \frac{Bh}{Ak} = \frac{x}{y}.$$

Es leuchtet jetzt vollkommen ein, dass, wenn die Isotherme für das innerliche Flüssigkeitsgleichgewicht gerade durch den Punkt L, d. h. durch den Durchschnittspunkt der zwei Flüssigkeitsisothermen geht, dieses aussagt, dass bei der beobachteten Temperatur die an den Mischkristallphasen A_1 und B_1 gesättigte Lösung sich ausserdem in innerlichem Gleichgewicht befindet.

Hieraus folgt dann auch sofort, dass die koexistierenden festen Phasen in diesem Falle sich in innerlichem Gleichgewicht befinden werden, und ebenso auch der Dampf, welcher mit L koexistiert. Der Dampf G, welcher sich in dem Durchschnittspunkt der zwei Dampfisothermen befindet, wird also in diesem Falle auf der Gleichgewichtsisotherme für den Dampf liegen müssen.

Wir bekommen also in diesem Falle, welches sich bei der Umwandlungstemperatur der zwei Modifikationen zeigt, dass ein Zusammenfall stattfindet zwischen den Punkten L_0 und L, G_0 und G, A_0 und A_1, B_0 und B_1. Damit fallen dann auch zusammen die Punkte e und d, g und f, welche die Konzentrationsverhältnisse der Stoffe A und B in den Flüssigkeitsphasen und Dampfphasen angeben.

Zur Vereinfachung der Besprechung wollen wir nun die Zusammensetzung mit kleinen Buchstaben angeben, wenn das System sich in innerlichem Gleichgewicht befindet, indem grosse Buchstaben angewendet werden sollen, wenn das System nicht in innerlichem Gleichgewicht ist. Das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B wollen wir also in der Flüssigkeit L mit $\frac{X_L}{Y_L}$ und in dem Flüssigkeitspunkt L_0 mit $\frac{x_L}{y_L}$ angeben.

Hiermit übereinstimmend wird das Verhältnis zwischen A und B in dem Dampf G, also mit $\frac{X_g}{Y_g}$ angedeutet, und dasjenige in dem Dampf G_0 mit $\frac{x_g}{y_g}$.

So wird in der festen Phase A das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B mit $\frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}$ und dasjenige in der Phase A_0 mit $\frac{x_{s_1}}{y_{s_1}}$ angegeben, indem dieses in B_1 mit $\frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}$ und in B_0 mit $\frac{x_{s_2}}{y_{s_2}}$ angegeben wird.

Für die Temperatur des Übergangspunktes gelten jetzt die folgenden einfachen Beziehungen:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L}, \qquad (2) \qquad\qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}, \qquad (4)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = \frac{X_g}{Y_g}, \qquad (3) \qquad\qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}. \qquad (5)$$

Bei einer anderen Temperatur bekommen wir aber die folgenden Beziehungen:

$$\frac{x_L}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L}, \qquad (6) \qquad\qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = f_3 \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}, \qquad (8)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = f_2 \frac{X_g}{Y_g}, \qquad (7) \qquad\qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = f_4 \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}. \qquad (9)$$

Von den Faktoren f sei hier nur dieses hervorgehoben, dass sie miteinander zusammenhängen und bei der Übergangstemperatur gleichzeitig $= 1$ werden.

Diese Beziehungen (6) bis (9) besitzen allgemeine Gültigkeit, und unter dieser Beziehung ist Gleichung (6) am meisten angewiesen festzustellen, welche Modifikation bei einer bestimmten Temperatur die stabile ist.

Setzt man voraus, dass $f_1 > 1$, dann will das sagen, dass der Fall vorkommt, wie in Fig. 1 angegeben ist.

Das innerliche Gleichgewicht L_0 fordert hier eine grössere Konzentration an A, als in der Lösung L herrscht.

Haben wir also anfänglich die gesättigte Lösung L in Koexistenz mit den zwei Mischkristallphasen A_1 und B_1, dann wird in der Lösung die Transformation

$$B \rightarrow A$$

stattfinden, durch welches die Lösung ungesättigt wird an B-Mischkristallen und übersättigt an A-Mischkristallen, mit dem Erfolg, dass B-Mischkristalle sich auflösen und A-Mischkristalle sich ausscheiden. Dieser Prozess geht weiter, bis die B-Mischkristalle ganz verschwunden sind und eine Lösung L_0 übrig geblieben ist, in welcher A und B sich in innerlichem Gleichgewicht befinden, und welche Lösung koexistiert mit einer Mischkristallphase A_0, welche sich dann ebenso in innerlichem Gleichgewicht befindet.

Für den Fall $f < 1$ bekommt man das Umgekehrte.

Es leuchtet jetzt ein, dass man durch Betrachtung der Beziehungen (7), (8) oder (9) zu demselben Schluss geführt wird.

Diese sind nun alle von selbst sprechende Beziehungen, welche zwar nur eine qualitative Prüfung zulassen, doch sie haben den Vorteil, dass sie, wie gesagt, allgemeine Gültigkeit besitzen.

Es wird oft vorkommen, dass man nicht weiss, welche von den zwei Formen eines Stoffes, bei einer bestimmten Temperatur, die stabile Modifikation ist, und dann gibt Gleichung (6), wie soeben gezeigt ist, einen äusserst einfachen Weg, um diese Frage zu beantworten.

Man bestimmt bei der genannten Temperatur die Konzentrationen von A und B in der Lösung, welche an die zwei festen Phasen A_1 und B_1 (welche Mischkristalle sein werden) gesättigt ist. Auf diese Weise findet man also: $\frac{X_L}{Y_L}$.

Nun ist das Eigentümliche von dieser Methode, dass $\frac{x_L}{y_L}$ sich nicht auf eine willkürliche Lösung bezieht, in welcher A und B in innerlichem Gleichgewicht sind, doch sehr speziell auf die Lösung L_0. Man nimmt darum weiter einen Teil der

gesättigten Lösung mit einzigen kleinen Kristallen der zwei festen Phasen und lässt, bei derselben Temperatur, das innerliche Gleichgewicht sich einstellen, bei welchem Prozess die eine Art von kleinen Kristallen verschwindet (ausgenommen bei dem Umwandlungspunkt).

Man bestimmt nun aus dieser Lösung die Konzentration von A und B und findet auf diese Weise $\frac{x}{y}$, bei welcher es vollkommen gleichgültig ist, ob die Konzentration gross oder gering ist.

Berechnet man nun den Quotienten:

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{X_L}{Y_L}} = f_1,$$

dann weiss man mit vollkommener Sicherheit, dass ohne einige Ausnahmen A stabil sein wird, wenn $f > 1$, und dass B stabil sein wird, wenn $f < 1$.

Es ist bei dieser Methode vollkommen gleichgültig, ob A und B Isomeren oder Polymeren sind, welche molekularen Gewichte man zur Berechnung der Konzentrationsverhältnisse zwischen A und B auch annimmt, ob diese richtig sind oder nicht; dieses tut nichts zur Sache, weil der Faktor f_1 hierdurch keine Änderung erfährt.

4. Beziehung von Dimroth für Isomeren.

Die Beziehung:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G \tag{1}$$

ist nicht allgemein gültig, und das sieht man sofort ein, weil hier statt $\frac{X_L}{X_L}$, $\frac{L_A}{L_B}$ steht, in welchem L_A die Löslichkeit von A in dem reinen Lösungsmittel angibt. $\frac{L_A}{L_B}$ ist also nicht das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B in der mit A und B gesättigten Flüssigkeit L in Fig. 1, sondern:

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} \quad \text{und} \quad L_B = \frac{Cb}{Bb}.$$

Dieser Umstand muss nun hierdurch erklärt werden, dass die Formel von Dimroth nur für den idealen Fall gilt, dass selbst auf den an den festen Phasen gesättigten Lösungen und Dampfphasen die Gesetze der

verdünnten Lösungen anwendbar sind, so dass auch eine gegenseitige Beeinflussung zwischen A und B ausgeschlossen ist.

Es kann also kein Wunder nehmen, dass diese Beziehung von Dimroth eine sehr beschränkte Gültigkeit besitzt. Dem gegenüber steht aber, dass sie für diese idealen Fälle auch mehr aussagen kann.

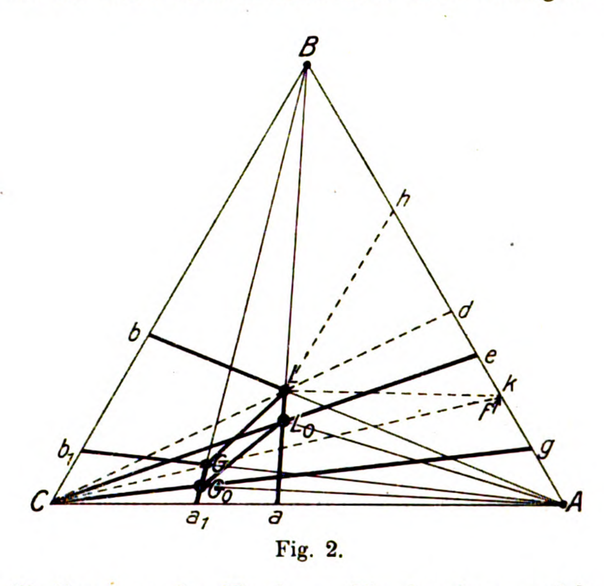


Fig. 2.

Ich will dieses an der Hand von Fig. 2 zeigen, welche ebenso für ein ideales System gilt. Wir sehen, dass diese Figur von Fig. 1 verschieden ist, erstens dadurch, dass die Löslichkeitsisothermen, soweit sie stabil sind, gerade Linien sind. Das sind die Linien, welche die Punkte a bzw. a_1 mit dem Eckpunkt B, und die Punkte b bzw. b_1 mit dem Eckpunkt A verbinden. Dieses besagt, dass die Stoffe A und B, was die Löslichkeit betrifft, einander nicht beeinflussen. Zweitens ist zu bemerken, dass die Isothermen für die innerlichen Flüssigkeits- bzw. Dampfgleichgewichte ebenso gerade Linien sind, weil hier vorausgesetzt ist, dass A und B Isomeren sind. Und drittens ist vorausgesetzt, dass A und B keine Mischkristalle bilden.

Für das innerliche Gleichgewicht in jeder Flüssigkeitsphase gilt also auch in L_0:

$$K_{L_0} = \frac{x_L}{y_L}, \tag{10}$$

und für dasjenige in der koexistierenden Dampfphase G_0:

$$K_{g_0} = \frac{x_g}{y_g}. \tag{11}$$

Wenn nun, wie hier oben vorausgesetzt ist, die Gesetze für die idealen Lösungen und Gase angewendet werden dürfen, wird auch das Gesetz von Henry gültig sein, sowohl was A und was B anbelangt, für alle hier zu betrachtenden koexistierenden Flüssigkeits- und Dampfphasen, gleichgültig ob diese Phasen in innerlichem Gleichgewicht sind oder nicht.

Bedenken wir jetzt, dass für die Anwendung des Henryschen Gesetzes die Konzentrationen pro Volumeinheit angegeben werden müssen, so erhält man folgendes: Besitzt die Flüssigkeit x_L g-Mol A, pro 1 g-Mol total, und nimmt diese Menge von 1 g-Mol ein Volumen von v_L ccm ein, dann ist die Konzentration, pro Liter Lösung berechnet:

$$\frac{1000\,x_L}{v_L}.$$

Ist weiter die Konzentration von A in dem koexistierenden Dampf x_g g-Mol, pro 1 g-Mol total, und beträgt das Volumen dieser Quantität von 1 g-Mol Gas, bei der die betrachtete Temperatur und herrschende Dampfspannung v_g ccm ist, so ist also die Konzentration von A in dem Dampf, pro Liter Gasmischung berechnet:

$$\frac{1000\,x_g}{v_g}.$$

Wenden wir jetzt das Henrysche Gesetz an, dann können wir schreiben:

$$\frac{\dfrac{1000\,x_L}{v_L}}{\dfrac{1000\,x_g}{v_g}} = \frac{\dfrac{1000\,X_L}{V_L}}{\dfrac{1000\,X_g}{V_g}} \qquad (12)$$

und:

$$\frac{\dfrac{1000\,y_L}{v_L}}{\dfrac{1000\,x_g}{v_g}} = \frac{\dfrac{1000\,Y_L}{V_L}}{\dfrac{1000\,X_g}{V_g}}. \qquad (13)$$

Gelten nun die Quotienten des ersten Gliedes der Gleichungen (12) und (13) für das Konzentrationsverhältnis der Stoffe A und B in den koexistierenden Phasen L_0 und G_0, welche in innerlichem Gleichgewicht sind, und dabei an festem A gesättigt sind, dann sehen wir also, dass diese Quotienten dem übereinstimmenden Verhältnisse der koexistierenden Phasen L und G gleich sind, welche sich nicht in innerlichem Gleichgewicht befinden und an festem A und B gesättigt sind.

Aus den Gleichungen (12) und (13) folgt nun die Beziehung:

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{x_g}{y_g}} = \frac{\frac{X_L}{Y_L}}{\frac{X_g}{Y_g}}, \qquad (14)$$

aus welcher man sieht, dass in dem idealen Fall die Faktoren f_1 und f_2 von der Gleichung (6) und (7) gleich werden, so dass die relative Entfernung in der Konzentration, was A und B anbelangt, für die koexistierende Flüssigkeit und Dampfphase L und G in dem Vierphasengleichgewicht des pseudoternären Systems, ebenso gross ist wie die relative Entfernung zwischen dem innerlichen Gleichgewichte L_0 und G_0 in dem binären System.

Gleichung (14) sagt aber in Beziehung zur Fig. 2, dass:

$$\frac{\frac{Be}{Ae}}{\frac{Bg}{Ag}} = \frac{\frac{Bd}{Ad}}{\frac{Bf}{Af}}. \qquad (15)$$

Schreiben wir Gleichung (14) nun in der Form:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_r}{Y_L} \cdot \frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g}, \qquad (16)$$

und nennen wir: $$\frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g} = G, \qquad (17)$$

dann bekommen wir: $$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} \cdot G, \qquad (17)$$

indem Dimroth schrieb: $$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G, \qquad (18)$$

Hier geben aber X_L und Y_L die Konzentration von A und B in die Lösung L (vgl. Fig. 2) an, welche an A und B gesättigt ist, indem L_A und L_B die Sättigungskonzentrationen von A bzw. B in das reine Lösungsmittel darstellen. Im allgemeinen sind diese natürlich nicht dieselbe Grösse, aber wenn, wie in dem idealen Fall, die Stoffe A und B ihre Löslichkeit nicht beeinflussen, dann ist dieses wohl der Fall, wie auch aus Fig. 2 ersichtlich ist, denn daraus folgt sofort, dass:

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} = \frac{Bd}{Ad} = \frac{X_L}{Y_L}, \qquad (19)$$

so dass die Formel von Dimroth für den idealen Fall vollkommen richtig ist.

Zum Schluss muss hier noch erwähnt werden, dass im

Gegensatz zur Gleichung (6) der Quotient $\frac{x_L}{y_L}$ in der Gleichung (17) und $\frac{C_A}{C_B}$ in der Gleichung (18) das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B in einer willkürlichen Lösung ist, in welcher A und B sich in innerlichem Gleichgewicht befinden.

5. Beziehung für den Fall von Polymerie.

Bis jetzt haben wir vorausgesetzt, dass A und B Isomeren sind, doch dieselben Betrachtungen sind für den Fall von Polymerie anwendbar. Setzen wir voraus, dass B ein Polymer von A ist, und dass das innerliche Gleichgewicht dargestellt wird durch:

$$B \rightleftarrows 2A,$$

dann kann man die soeben gegebene Ableitung auch hier anwenden. Allein man soll den Umstand in Betracht ziehen, dass zum Enthalten einer Beziehung, welche der Gleichung (16) analog ist, d. h. in welcher der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstanten in der Flüssigkeits- und Gasphase vorkommt, man das Gesetz von Henry auf die Konzentrationen von A und B anwenden muss, welche in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante vorkommen.

Man betrachtet also die Konzentrationen x^2 von A und y von B. Auf diese Weise bekommt man dann die Beziehung:

$$\frac{x_L^2}{y_L} = \frac{X_L^2}{Y_L} \cdot \frac{x_g^2}{y_g} : \frac{X_g^2}{Y_g}. \qquad (20)$$

Diese Gleichung sagt wohl dasselbe aus wie Gleichung (16), welche für Isomeren gilt, aber ihre Form ist verschieden. Natürlich ist auch diese Gleichung nur für den idealen Fall anzuwenden und nur dann kann sie in der Form:

$$\frac{x_L^2}{y_L} = \frac{X_L^2}{Y_L} \cdot h \qquad (21)$$

geschrieben und angewendet werden, um festzustellen, welche Modifikation bei einer bestimmten Temperatur die stabile ist. Dieses ist nur allein dann möglich, wenn man die Grösse der verschiedenen Molekülarten kennt. Jetzt zeigt sich deutlich der grosse Vorteil von Gleichung (6), weil diese angewendet werden kann, ohne dass man die Molekülgrösse von A und B kennt.

Ich habe hier versucht, das Problem so einfach wie möglich zu behandeln. Jetzt werde ich die hier betrachteten Beziehungen auf thermodynamischem Wege ableiten.

6. Ableitung der Beziehung für den Zusammenhang zwischen den Sättigungskonzentrationen und denjenigen des innerlichen Gleichgewichts.

Jetzt wollen wir den Fall betrachten, dass in einer homogenen Phase, einer Gasphase oder einer Lösung bei einer bestimmten Temperatur und Druck zwischen zwei Molekülarten eines Stoffes das folgende Gleichgewicht besteht:

$$\nu_1 A \rightleftarrows \nu_2 B. \tag{22}$$

Weiter setzen wir voraus, dass in zwei abgetrennten Räumen bei derselben Temperatur die festen Stoffe A und B im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf bzw. Lösung sind, also:

$$A_s \rightleftarrows A_G, \tag{23}$$

$$B_s \rightleftarrows B_G. \tag{24}$$

Jetzt wollen wir uns denken, dass ν_1 Mol festes A über die homogene Phase, welche eine Gas- bzw. Flüssigkeitsphase ist, in ν_2 Mol festes B umgesetzt werden.

Bei dem ersten Prozess, den wir jetzt näher betrachten werden, denken wir uns, dass die homogene Phase eine Gasphase ist, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, und bei dem zweiten Prozess wird vorausgesetzt, dass die homogene Phase eine Lösung ist, in welcher die Molekülarten A und B ebenfalls in innerlichem Gleichgewicht sind. In beiden Fällen muss natürlich die Zunahme des molekularen Potentials $\Sigma \nu \mu$ dieselbe sein.

Bevor wir jetzt zu dem ersten Prozess übergehen, will ich erstens darauf hinweisen, dass für die Zunahme des molekularen Potentials oder:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{s_B} - \nu_1 \mu_{s_A} \tag{25}$$

geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned}\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2\mu_{s_B} - \nu_1\mu_{s_A} = \nu_2\mu_{s_B} - \nu_2\mu_{G_B} + \nu_2\mu_{G_B} \\ - \nu_1\mu_{G_A} + \nu_1\mu_{G_A} - \nu_1\mu_{s_A},\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

in welcher μ_{G_A} und μ_{G_B} die molekularen Potentiale von A und B in dem gesättigten Dampf darstellen.

Für das heterogene Gleichgewicht zwischen festem A mit seinem Dampf und festem B mit seinem Dampf gelten die Beziehungen:

$$\mu_{s_B} = \mu_{G_B} \quad \text{oder} \quad \nu_2\mu_{s_B} = \nu_2\mu_{G_B} \tag{27}$$

und:

$$\mu_{s_A} = \mu_{G_A} \quad \text{oder} \quad \nu_1\mu_{s_A} = \nu_1\mu_{G_A}. \tag{28}$$

Durch Kombination von (26) mit (27) und (28) bekommen wir dann:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2\mu_{G_B} - \nu_1\mu_{G_A}. \tag{29}$$

Geben wir jetzt die innerlichen Gleichgewichtspotentiale von gasförmigem A und B an mit:

$$\mu'_{G_A} \text{ und } \mu'_{G_B},$$

dann wird bei innerlichem Gleichgewicht:

$$\nu_1 \mu'_{G_A} = \nu_2 \mu'_{G_B},$$

so dass wir statt (29) auch schreiben können:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B} + \nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A}, \tag{30}$$

in welcher dann $\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B}$ die Arbeit darstellt, welche gegeben oder gewonnen wird, wenn wir ν_2 Mol gasförmiges B, welche die Mol Potentiale des gesättigten Dampfes besitzen, die Gleichgewichtspotentiale geben, und so stellt $\nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A}$ die Arbeit vor, welche gegeben oder gewonnen wird, wenn ν_1 Mol gasförmiges A von dem Gleichgewichtspotential auf das Potential des gesättigten Dampfes gebracht werden. Diese Arbeiten sind leicht zu berechnen.

Dazu gehen wir von der Gleichung aus:

$$d\mu = -\eta\, dT + v\, dp,$$

also:

$$(d\mu)_T = v\, dp,$$

oder:

$$(\mu)_T = \int v\, dp = RT \ln p + C,$$

woraus folgt, dass:

$$\mu'_{G_A} = RT \ln p'_A + C \tag{31}$$

und:

$$\mu_{G_A} = RT \ln p_A + C, \tag{32}$$

oder:

$$\mu'_{G_A} - \mu_{G_A} = RT \ln \frac{p'_A}{p_A} = RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}, \tag{33}$$

also:

$$\nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A} = \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}. \tag{34}$$

Auf dieselbe Weise bekommen wir für:

$$\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B} = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}}, \tag{35}$$

so dass Gleichung (30) jetzt die folgende Form annimmt:

$$\Sigma(\nu\mu)_S = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}} + \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}. \tag{36}$$

Jetzt können wir dieselben Betrachtungen für den Fall anwenden, dass die homogene Phase, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, eine Lösung ist (zweiter Prozess); dann bekommen wir statt Gleichung (36):

$$\Sigma(\nu\mu)_S = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_L}}{C'_{B_L}} + \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_L}}{C_{A_L}}. \tag{37}$$

Weil jetzt $\Sigma(\nu\mu)_S$ in beiden Fällen gleich gross ist, wird das zweite Glied von Gleichung (36) dem zweiten Glied von Gleichung (37) gleich sein.

Aus den Gleichungen (36) und (37) folgt dann, dass:

$$\frac{C'^{\nu_1}_{A_L}}{C'^{\nu_2}_{B_L}} = \frac{C^{\nu_1}_{A_L}}{C^{\nu_2}_{B_L}} \cdot \frac{C'^{\nu_2}_{A_g}}{C'^{\nu_2}_{B_g}} : \frac{C^{\nu_1}_{A_g}}{C^{\nu_2}_{B_g}} . \tag{38}$$

Die mit Akzenten versehenen Konzentrationen geben die innerlichen Gleichgewichtskonzentrationen an, und diejenigen ohne Akzente die Sättigungskonzentrationen. Setzen wir voraus, dass es sich um Isomeren handelt, dann ist:

$$\nu_1 = \nu_2 = 1,$$

also:

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C_{A_g}}{C_{B_g}} , \tag{39}$$

diese Gleichung ist dieselbe wie Gleichung (16).

Kommt der Fall von Polymerie vor, und ist z. B.:

$$\nu_1 = 2 \quad \text{und} \quad \nu_2 = 1,$$

dann geht die allgemeine Gleichung (38) über in:

$$\frac{C'^2_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C^2_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'^2_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C^2_{A_g}}{C_{B_g}} . \tag{40}$$

Diese Gleichung ist wieder dieselbe wie Gleichung (20).

7. Scheinbarer Widerspruch zwischen Theorie und Praxis.

Dimroth[1]), der die Gleichung auf folgende Weise schrieb:

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} G , \tag{41}$$

hat darauf hingewiesen, dass, weil die Richtung der Isomeration ausschliesslich von dem Faktor G abhängig ist, diese Grösse unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein muss.

Dieses, sagt Dimroth, widerspricht der Erfahrung, denn es ist bekannt, dass Isomeren durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander transformiert werden können.

Anlässlich dieser Äusserung Dimroths muss ich bemerken, dass erstens nur dann von einer Prüfung der Formel (41) die Rede sein kann, wenn man von einer an A und B gesättigten Lösung in Kontakt mit den zwei festen Phasen ausgeht. Nur in einem Falle wird

[1]) Lieb. Ann. **377**, 127 (1910).

dann in diesem Zustande keine Änderung auftreten, nämlich wenn die Temperatur des Systems gerade die Umwandlungstemperatur der zwei festen Phasen ist. In allen anderen Fällen wird unabhängig von dem Lösungsmittel eine Transformation stattfinden, bei welcher die metastabile feste Modifikation verschwindet und die stabile übrig bleibt. Es gibt natürlich einige Systeme, bei welchen diese Transformation langsam verläuft, aber dann muss man versuchen den Prozess katalytisch zu beschleunigen. Wenn man, auf diese Weise arbeitend, Abweichungen findet, wird dieses ohne Zweifel dem zugeschrieben werden müssen, dass man in nicht-idealen Fällen, oder in dem Fall von Polymeren Gleichung (41) anwendet. Dass die Praxis in der Tat mit der Theorie in Übereinstimmung ist, wird man in diesem Falle auf einfache Weise zeigen können, durch die allgemein geltende Beziehung (27):

$$\frac{x_L}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L}$$

auf die oben angegebene Weise anzuwenden.

Dass man Isomere durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander umsetzen kann, ist eine ganz andere Erscheinung. Man will damit auch nur sagen, dass, wenn man z. B. die α-Form in ein bestimmtes Lösungsmittel löst, und dann die Lösung auf die eine oder andere Weise zur Kristallisation bringt, die β-Form zum Vorschein kommt, während mit einem anderen Lösungsmittel das umgekehrte stattfindét.

Was man hier wohl erwägen muss, ist, dass die hier besprochene Formel sich auf Gleichgewichte bezieht, während die letztgenannte Erscheinung von Kernzahl und von spontaner Kristallisation abhängig ist.

Ich habe diese Frage schon früher ausführlich auseinandergesetzt[1]), so dass ich hier nur mit einigen Worten darauf zurückkommen will.

Setzen wir voraus, dass bei einer bestimmten Temperatur und Druck die Lage der Löslichkeitsisothermen aL und bL und diejenige von der Linie für das innerliche Gleichgewicht in der Flüssigkeitsphase so liegt wie in Fig. 3 angegeben, dann sieht man sofort ein, dass aus einer übersättigten Lösung, in welcher A und B in innerlichem Gleichgewicht sind, sich die stabile Modifikation A_0 oder die metastabile B_0 wird absetzen können. Die Flüssigkeit L_0 ist nämlich die stabile gesättigte Lösung, welche mit A_0 koexistiert, indem L_0' die metastabile

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 305 (1913).

gesättigte Lösung ist, welche mit B_0 im Gleichgewicht ist. Liegen die Lösungen L_0 und L_0' unter dem Punkt L, d. h. enthalten L_0 und L_0' mehr von der Pseudokomponente A als L, und befinden diese Punkte sich, wie in Fig. 1, ziemlich stark nach der B-Seite, dann wird es vorkommen können, dass zufolge der grösseren Konzentration an B als an A, die Kernzahl für die metastabile Modifikation B_0 zuerst

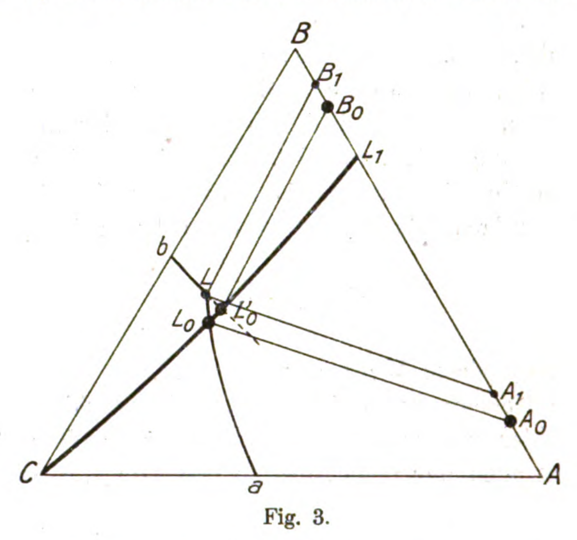


Fig. 3.

den Wert erreicht, bei welchem spontane Kristallisation auftritt. In diesem Falle setzt sich also aus der übersättigten Lösung die metastabile Modifikation B_0 ab. Ist nun unter den gegebenen Umständen die Umsetzungsgeschwindigkeit gering, so bleibt die auskristallisierte metastabile Modifikation bestehen.

Ist die Lage diejenige, die Fig. 1 angibt, so ist es also sehr gut möglich, dass, wenn man die stabile Modifikation A_0 in C bei höherer Temperatur löst, d. h. bei einer solchen Temperatur, dass das innerliche Gleichgewicht sich ganz oder ungefähr einstellt, bei Abkühlung der Lösung sich die metastabile Form B_0 absetzt.

Bei dem einen Lösungsmittel kann die Lage so sein, wie hier in Fig. 1 angegeben, während diese Lage beim Gebrauch eines anderen Lösungsmittels weniger einseitig sein kann, und darin liegt wahrscheinlich die Erklärung der Tatsache, dass mittels des einen Lösungsmittels die metastabile Modifikation erhalten werden kann, indem ein anderes Lösungsmittel immer die stabile Modifikation liefert.

Liegt die Linie für das innerliche Gleichgewicht wie Fig. 4 angibt, also oberhalb L, d. h. ist bei der betrachteten Temperatur B_0 stabil

und liegen L_0 und L_0' stark an der A-Seite, dann ist, aus demselben Grund möglich, dass, wenn man B_0 in C löst, aus der übersättigten Lösung bei niedriger Temperatur sich die metastabile Modifikation A_0 absetzt.

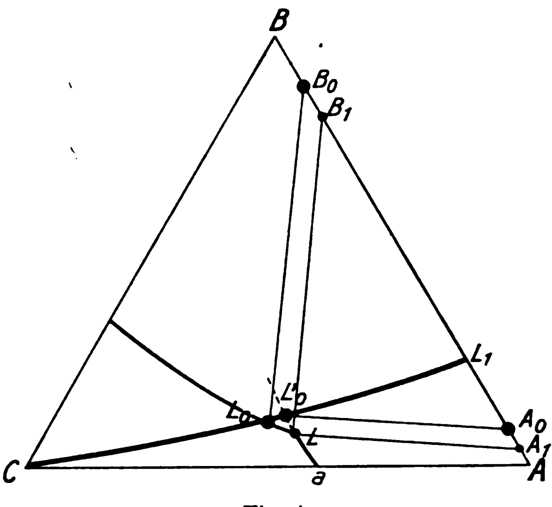


Fig. 4.

Wo sich diese Erscheinung vorfindet, wird es ein interessantes Problem sein, die Lage der Punkte L, L_0, L_0' bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, um auf diese Weise zu untersuchen, inwieweit die hier gegebene Erklärung die richtige ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Übersicht von organischen Pseudosystemen gegeben.

2. Es wurden binäre-pseudoternäre Systeme betrachtet, welche aus einem allotropen Stoffe mit einem Lösungsmittel bestehen.

3. An der Hand einer graphischen Darstellung wurde eine allgemein gültige Beziehung abgeleitet, mittels welcher sowohl bei Isomeren wie bei Polymeren auf äusserst einfache Weise festgestellt werden kann, welche Modifikation die stabile ist.

4. Es wurde an der Hand einer zweiten graphischen Darstellung gezeigt, dass die Beziehung von Dimroth nur eine sehr beschränkte Gültigkeit besitzt, weil diese Beziehung, welche nur für Isomeren gilt, und allein für den Fall richtig ist, dass die Stoffe A und B ihre Löslichkeit nicht beeinflussen.

5. An der Hand dieser sehr einfachen Betrachtungen wurde ebenfalls die Beziehung für den Fall von Polymerie gegeben.

6. Weiter wurde das Problem thermodynamisch betrachtet und die Beziehung für den Fall von Isomerie und Polymerie streng abgeleitet.

7. Schliesslich wurde gezeigt, dass die von Dimroth genannten Isomerisationen nur scheinbare Widersprüche mit der Theorie darstellen können, und es wurde dargetan, auf welche Weise die von Dimroth genannten Erscheinungen sich wahrscheinlich erklären lassen.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Im Juli 1916.

Die Oxyhaloide der alkalischen Erden.

Gleichgewichte in ternären Systemen. I.

Von

J. Milikan[1]).

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 16.)

In vielen Fällen gibt die Wirkung von Basen wie $Ca(OH)_2$, $Ba(OH_2)$ usw. auf normale Salze vieler Metalle die Bildung basischer Salze. Bisweilen entstehen diese schon durch die Einwirkung von Wasser auf das normale Salz. Die basischen Salze, welche sich dabei bilden, sind nur in einigen Fällen kristallisiert; meistens sind es amorphe Stoffe, deren Zusammensetzung abhängig ist von Temperatur und Konzentration der Lösung, aus welcher sie sich abscheiden. Dazu kommt noch, dass die meisten basischen Salze von Wasser zerlegt werden, wodurch es nicht möglich ist, die anhaftende Mutterlauge mit Wasser auszuwaschen, ohne die Verbindung zu zerlegen. Sehr begreiflich ist es, dass die Untersuchung dieser Verbindungen immer grosse Schwierigkeiten gemacht hat. Kein Wunder also, dass bei Abwesenheit eines bestimmten Prinzips, über die basischen Salze viele Widersprüche in der Literatur zu finden sind und dass die Anzahl der Verbindungen, welche verschiedene Untersucher meinten gefunden zu haben, sehr gross ist.

Zum Beispiel werden, ausser mehreren normalen und sauren Sulfaten, 21 basische Ferrisulfate angegeben, darunter solche mit sehr komplizierten Formeln. Später fanden Cameron und Robinson[2]) bei der Untersuchung des Gleichgewichtes $Fe_2O_3—SO_3—H_2O$ kein einziges basisches Salz, nur ein hydratiertes normales Sulfat $Fe_2O_3.3SO_3.10H_2O$ und ein hydratiertes sauersulfat $Fe_2O_3.4SO_3.10H_2O$ nebst einer Reihe fester Lösungen.

Man würde die Anzahl dieser Beispiele sehr vermehren können, denn es gibt vielleicht kein Gebiet, das so viele zweifelhafte und sogar ganz wertlose Angaben hat wie das der basischen Salze. Die Unter-

[1]) Dissertation, Leiden 1914.

[2]) Journ. Phys. Chem. 11, 641 (1907).

sucher haben gewiss ganz oder teilweise zerlegte Materialien analysiert, und so ist die grosse Verschiedenheit basischer Salze, die in der Literatur angegeben sind, sehr erklärbar.

Wir haben nun in der Restmethode von Schreinemakers[1]) ein Mittel, um die Zusammensetzung eines festen Stoffes zu bestimmen, welcher in Gleichgewicht ist mit einer Flüssigkeit von bekannter Zusammensetzung, ohne dass es nötig ist, die Mutterlauge zu entfernen. So können durch systematische Untersuchung ternärer Gleichgewichte in vielen Fällen die Zusammensetzung und die Eigenschaften der verschiedenen möglichen basischen Salze bestimmt werden. Ich habe nun mehrere Gleichgewichte untersucht mit der Absicht, die Zusammensetzung der Oxyhaloide der alkalischen Erde zu bestimmen. Schon früher sind vorläufige Resultate über einige der untersuchten Gleichgewichte mitgeteilt worden[2]).

Die Calciumoxyhaloide.

Das System Wasser—$CaO - CaCl_2$.

In der Literatur findet man die folgenden basischen Calciumchloride:

$CaCl_2 . 3\,CaO . 14\,H_2O$[3]), $CaCl_2 . 2\,CaO . H_2O$[4]), $CaCl_2 . 3\,CaO . 15\,H_2O$[5]), $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$[6]) und $CaCl_2 . 3\,CaO . 3\,H_2O$[7]).

Ich fand bei der Untersuchung des Gleichgewichtes H_2O—CaO—$CaCl_2$ drei basische Salze, nämlich:

1. $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$, wie Ditte[6]) schon früher fand,
2. $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O$ oder $Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH . {}^1/_2 H_2O, \end{matrix}$
3. $CaCl_2 . CaO . 5(4)\,H_2O$ oder $Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH . 2(1\,{}^1/_2) H_2O. \end{matrix}$ (?)

Die Zusammensetzung dieses dritten basischen Salzes steht nicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 81 (1893).

[2]) F. A. Schreinemakers en J. Milikan, Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Mai 1912, S. 83.

[3]) Jahresber. S. 299 (1850).

[4]) Schweigg. Journ. **29**, 155.

[5]) Chem. News **30**, 280 (1874); Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 34 (1893).

[6]) Compt. rend. **91**, 576 (1880).

[7]) Ann. Chim. Phys. [6] **3**, 66 (1884); Compt. rend. **92**, 1452.

ganz fest. Bei der Behandlung des Gleichgewichtes komme ich hierauf zurück.

Die Isothermen dieses Systems sind für 10, 25, 40, 48 und 50° ganz oder zum Teil bestimmt.

Bei 10° treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2.6H_2O$ und die Calciumoxychloriden $CaCl_2.3CaO.16H_2O$ und $CaCl_2.CaO.2H_2O$.

In Tabelle 1 sind die Bestimmungen zusammengestellt, während Fig. 1 die Isotherme schematisch darstellt.

Die Isotherme von 10° besteht also aus vier Sättigungskurven:

1. die Sättigungskurve *ab* von $Ca(OH)_2 = H$,
2. " " *bc* " $CaCl_2.3CaO.16H_2O = D_{1.3.16}$,
3. " " *cd* " $CaCl_2.CaO.2H_2O = D_{1.1.2}$,
4. " " *de* " $CaCl_2.6H_2O = Ca_6$.

Da $Ca(OH)_2$ in Wasser und in wässerigen Lösungen von $CaCl_2$ nur wenig löslich ist ($\pm$ 0·1 % CaO), muss Punkt *a* und die ganze Isotherme in der Nähe der Seite $W-CaCl_2$ liegen. Um jedoch die Figur übersichtlicher zu machen, haben wir die ganze Isotherme etwas entfernter von $W-CaCl_2$ gezeichnet.

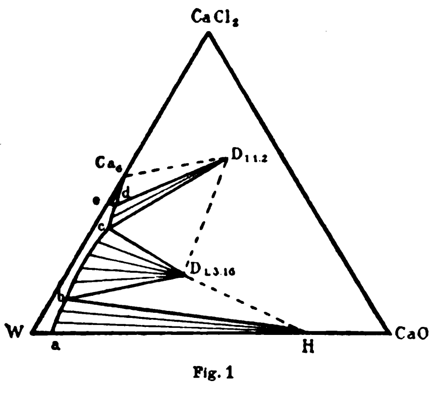


Fig. 1

Die Punkte *b*, *c* und *d* sind die mit $Ca(OH)_2 + D_{1.3.16}$, bzw. $D_{1.3.16} + D_{1.1.2}$ und $D_{1.1.2} + Ca_6$ gesättigten Lösungen.

Die Gerade $W-D_{1.3.16}$ durchschneidet die Kurve *ab*, so dass das basische Salz $D_{1.3.16}$ von Wasser, unter Bildung eines Gemisches von $H + D_{1.3.16}$, zersetzt wird.

Ebenso wird das basische Salz $D_{1.1.2}$ von Wasser zersetzt, da die Gerade $W-D_{1.1.2}$ nicht die Kurve *cd*, sondern die Kurve *bc* durchschneidet. Fügt man wenig Wasser zum $D_{1.1.2}$, dann bekommt man Lösung $c + D_{1.1.2} + D_{1.3.16}$. Ist so viel Wasser zugefügt, dass das Komplex innerhalb des Sektors $bcD_{1.3.16}$ liegt, dann wird das Oxychloride $D_{1.1.2}$ ganz zersetzt in eine Lösung der Kurve *bc* und das feste $D_{1.3.16}$.

Wenn der Komplex innerhalb des Dreiecks $bHD_{1.3.16}$ gelangt, so bildet sich $H + D_{1.3.16} +$ Lösung *b*; bei weiterem Wasserzusatz bekommt man $H +$ Lösung der Kurve *ab* und endlich ungesättigte Lösungen.

Tabelle 1.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 10°.

Zusammenstellung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung °/₀ CaO	der Lösung °/₀ $CaCl_2$	des Restes °/₀ CaO	des Restes °/₀ $CaCl_2$	Feste Phase
1[1])	0·130	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·102	15·46	16·11	17·30	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
3	0·102	15·21	17·53	17·28	„
4	0·110	26·30	17·20	22·25	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
5	0·115	32·38	19·58	23·79	„
6	0·140	34·60	11·75	28·50	„
7	0·151	35·94	8·16	36·00	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
8	0·151	35·93	4·49	38·84	„
9	0·106	38·23	11·09	44·49	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
10	0·126	38·45	5·41	41·00	„
11[2])	0	39·40	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$

Hieraus folgt, dass beide Oxychloriden von Wasser zersetzt werden; das $D_{1.3.16}$ ist bei 10° ohne Zersetzung löslich, wenn die Lösung 15·33 — 35·94°/₀ $CaCl_2$ enthält; für das $D_{1.1.2}$ ist dies der Fall für Lösungen mit 35·94 — 39·40°/₀ $CaCl_2$.

Die Isotherme von 25°.

Das System Wasser—CaO—$CaCl_2$ ist für 25° schon früher von Prof. F. A. H. Schreinemakers und Th. Figee[3]) untersucht worden. Als feste Phasen werden angegeben:

$CaCl_2 . 6H_2O$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . CaO . 2H_2O$ und $CaCl_2 . 4CaO . 14H_2O$.

Das Gebiet dieses letzten Oxychlorides ist aber bei 25° sehr klein, so dass infolge der geringen Konvergenz der Konjugationslinien ein kleiner Fehler in der Zusammensetzung der festen Phase möglich ist. Da das Gebiet dieses Oxychlorides sich nach niedrigen Temperaturen ausbreitet, konnte ich die Zusammensetzung dieser Verbindung mit Genauigkeit bestimmen. Wie schon angegeben ist, fand ich dafür:

$$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O.$$

Tabelle 2 gibt die Bestimmungen der genannten Untersuchung.

Die Isotherme von 40°.

Tabelle 3 ist eine Zusammenfassung der Analysen, während die Isotherme in Fig. 2 schematisch angegeben wird.

---

[1]) Herzfeld, Z. Ver. Rübenzucker ind., 1897, 818; Ref. C. 1897, II, 932.

[2]) Roozeboom, Rec. 8, 1 (1889).

[3]) Chem. Weekbl. 683 (1911).

Tabelle 2.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 25° [1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %CaO	der Lösung %$CaCl_2$	des Restes %CaO	des Restes %$CaCl_2$	Feste Phase
1	0·101	5·02	29·10	3·17	$Ca(OH)_2$
2	0·115	10·00	27·93	6·42	„
3	0·128	12·94	25·20	8·72	„
4	0·140	15·14	29·23	9·43	„
5	0·145	17·20	24·29	11·92	„
6	0·148	18·15	22·56	17·30	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	0·152	18·01	17·04	18·09	„
8	0·147	21·02	15·03	20·15	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	0·146	23·80	12·57	22·02	„
10	0·147	24·33	15·97	22·06	„
11	0·170	28·37	11·97	24·99	„
12	0·180	29·54	6·19	27·63	„
13	0·225	32·67	11·00	28·06	„
14	0·245	33·21	10·60	29·13	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	0·254	33·72	5·08	34·65	„
16	0·173	34·36	7·72	40·49	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	0·060	38·61	9·84	43·37	„
18	0·048	41·32	9·50	45·39	„
19	0·030	44·30	5·34	46·53	„
20	0·022	44·51	1·50	47·17	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	0·036	44·69	0·77	48·39	„
22 [2])	0	44·77	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$

Tabelle 3.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 40°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %CaO	der Lösung %$CaCl_2$	des Restes %CaO	des Restes %$CaCl_2$	Feste Phase
1 [3])	0·104	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·455	29·38	21·35	21·24	„
3	0·609	31.93	14·19	28·85	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
4	0·571	31·90	12·15	30·70	„
5	0·580	31·86	12·68	39·29	„
6	0·055	49·97	5·84	51·82	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
7 [4])	0	51·18	—	—	$CaCl_2 . 4H_2O$

[1]) Schreinemakers u. Figee, Chem. Weekbl. 1911, S. 683.

[2]) Bakhuis Roozeboom, Rec. 8, 1 (1889).

[3]) Herzfeld, loc. cit.

[4]) Roozeboom, loc. cit.

Bei 40° können als feste Phasen auftreten: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . CaO . 2H_2O$ und $CaCl_2 . 4H_2O$. Das bei 10 und 25° bestehende Oxychlorid:

$$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$$

ist also bei 40° verschwunden.

Die Isotherme von 40° besteht aus:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2 . 4H_2O = Ca_4$.

Aus der Betrachtung der Isothermen ergibt sich, dass das Gebiet des $D_{1.1.2}$ sich nach höheren Temperaturen ausbreitet.

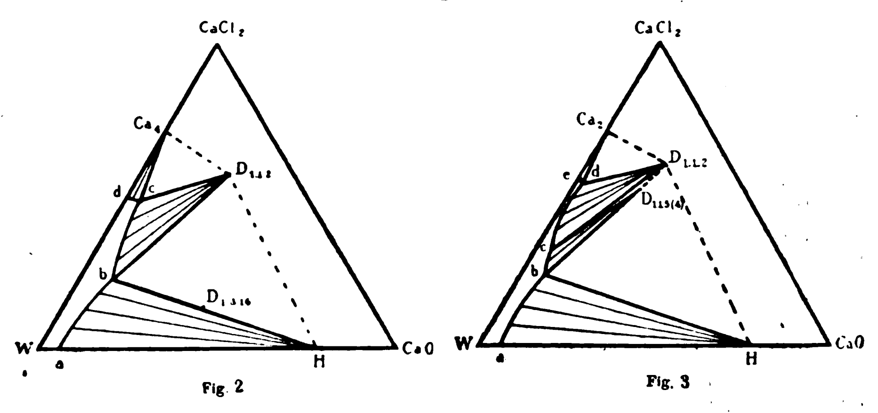


Fig. 2 Fig. 3

Wie man aus Fig. 2 sieht, liegt $D_{1.3.16}$ auf der Geraden bH; bei 40° muss das Oxychlorid $D_{1.3.16}$ sich zersetzen in Lösung b gesättigt an H.

Das Oxychlorid $D_{1.1.2}$ wird auch bei 40° durch Wasser zersetzt; dabei entsteht sogleich die mit $H + D_{1.1.2}$ gesättigte Lösung b.

Die Isotherme von 45°.

In Tabelle 4 sind die Bestimmungen zusammengestellt, während Fig. 2 auch diese Isotherme schematisch darstellt.

Als feste Phasen treten bei 45° auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$ und $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$.

Die Isotherme von 50°.

Die Lage der Isotherme ist mit Hilfe der Tabelle 5 in ein Dreieck einzutragen (Fig. 3). Bei dieser Temperatur treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . 5(4)H_2O = D_{1.1.5(4)}$, $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$ und $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

Tabelle 4.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 45°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CaO	% $CaCl_2$	% CaO	% $CaCl_2$	
1[1]	0·100	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·621	31·72	8·87	32·59	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
3	0·634	31·95	13·33	29·57	„
4	0·442	35·87	6·45	39·84	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
5	0·069	38·12	6·25	41·59	„
6	0·074	43·31	4·18	45·27	„
7	0·047	52·10	1·19	52·63	„
8	0·121	56·96	0·48	62·08	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
9	0	57·19	—	—	$CaCl_2 . 2H_2O$

Tabelle 5.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 50°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CaO	% $CaCl_2$	% CaO	% $CaCl_2$	
1[1]	0·096	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·112	4·08	8·18	3·59	„
3	0·114	9·03	8·37	8·28	„
4	0·142	15·02	5·67	13·93	„
5	0·182	19·97	13·74	16·33	„
6	0·538	29·41	5·24	27·49	„
7	0·436	29·57	17·88	22·46	„
8	0·362	29·66	17·01	39·13	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4)H_2O$
9	0·517	29·60	5·88	33·17	$CaCl_2 . CaO . 5(4)H_2O$ (?)
10	0·470	31·70	15·81	40·15	„
11	0·106	35·20	5·56	37·62	„
12	0·113	36·95	18·29	45·16	$CaCl_2 . CaO . 5(4)H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
13	0·146	36·82	10·06	41·12	„
14	0·124	36·93	13·23	46·35	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	0·069	39·43	11·24	44·95	„
16	0·051	45·57	6·60	47·43	„
17	0·046	46·42	6·26	47·61	„
18	0·034	47·19	7·66	48·77	„
19	0·046	48·75	11·93	50·40	„
20	0·048	54·03	2·21	58·29	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
21	0·068	54·07	2·04	61·79	„
22	0	56·95	—	—	$CaCl_2 . 2H_2O$

Die experimentelle Isotherme von 50° besteht also aus vier Kurven:

[1]) Herzfeld, loc. cit.

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O(?) = D_{1.1.5(4)}$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2 . CaO . 2 H_2O = D_{1.1.2}$,
4. „ „ de „ $CaCl_2 . 2 H_2O = Ca_2$.

Bei 50° wurde ein Oxychlorid $D_{1.1.5(4)}$ gefunden. Ich meinte nun, dass vielleicht das Oxychlorid $D_{1.1.2}$ ein metastabiles Salz wäre, das sich in das stabile $D_{1.1.5(4)}$ umwandelt. Es gelang mir aber nicht, diese Umwandlung zu bewirken. Da das Gebiet der Verbindung $D_{1.1.5(4)}$ bei 50° noch sehr klein ist, versuchte ich durch direkte Analyse die Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen; dabei fand ich für diese Verbindung die Zusammensetzung: $CaCl_2 . CaO . 4 H_2O$. Um dies näher zu untersuchen, habe ich ein Teil der Isotherme bei 48° bestimmt. Diese Bestimmungen findet man in Tabelle 6; daraus ergibt sich, dass auch bei 48° zwischen den Sättigungskurven von $Ca(OH)_2$ und von $D_{1.1.2}$ eine kleine Kurve von 31·76 bis 32·86% $CaCl_2$ liegt. Es war natürlich noch möglich, mittels der Restmethode die Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen.

Tabelle 6.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 48°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaCl_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaCl_2$	Feste Phase
1	0·434	31·80	29·35	10·09	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O$
2	—	31·73	10·27	31·38	„
3	0·320	32·86	9·11	38·98	$CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O + CaCl_2 . CaO . 2 H_2O$

Die Sättigungskurven zweier festen Phasen.

Im System Wasser—Cao—$CaCl_2$ sind mehrere Lösungen im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen bestimmt worden. Wenn man die aufgefundenen Gleichgewichte in ein gleichseitiges Dreieck einträgt, dann erhält man eine Zeichnung, wie in Fig. 4 schematisch dargestellt ist.

Man hat die folgenden Sättigungskurven:

bc die Sättigungskurve von Eis + $Ca(OH)_2$,
cf „ „ „ Eis + $CaCl_2 . 3 CaO . 16 H_2O$,
af „ „ „ Eis + $CaCl_2 . 6 H_2O$,
cd „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3 CaO . 16 H_2O$,
de „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2 H_2O$,
ep „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O(?)$,
dg „ „ „ $CaCl_2 . 3 CaO . 16 H_2O + CaCl_2 . CaO . 2 H_2O$,

fg die Sättigungskurve von $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O$,
eg „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . CaO . 5(4)\,H_2O$(?),
gh „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O$,
hk „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O$,
hm „ „ „ $CaCl_2 . 6\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O$,
kn „ „ „ $CaCl_2 . 4\,H_2O + CaCl_2 . 2\,H_2O$.

Versteht man unter T_a usw. die Temperatur, wobei Lösung *a* usw. auftritt, so ist:

$$T_a = -55^\circ, \quad T_b = -0{\cdot}15^\circ, \quad T_d = 38{\cdot}9^\circ$$

(Umwandlungstemperatur des Oxychlorides $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ thermisch bestimmt)

$$T_g = 3{\cdot}6^\circ, \quad T_e = \pm 47^\circ, \quad T_m = 29{\cdot}8^\circ, \quad T_n = 45{\cdot}3^\circ.$$

Die Pfeile geben die Richtung steigender Temperatur an.

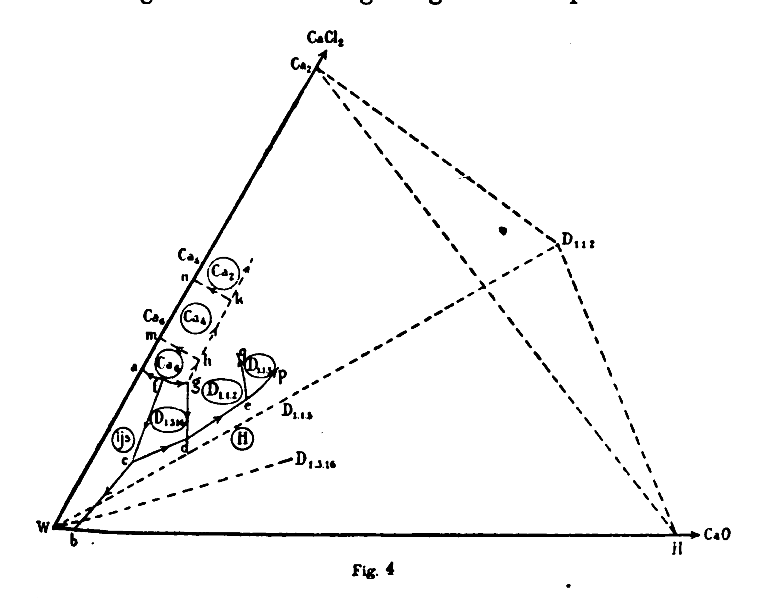


Fig. 4

Die Reaktionen bei Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr sind nun leicht anzugeben:

$$D_{1.3.16} + \text{Eis} \rightleftarrows Ca(OH)_2 + \text{Lösung } c,$$

$$D_{1.3.16} \rightleftarrows D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung } d.$$

Aus letzter Reaktion geht hervor, dass nach höheren Temperaturen ein Gleichgewicht $D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 +$ Lösung (Kurve *de*) besteht, nach niedrigen Temperaturen die Gleichgewichte $D_{1.3.16} + D_{1.1.2} +$ Lösung (Kurve *dg*) und $D_{1.3.16} + Ca(OH)_2 +$ Lösung (Kurve *dc*).

Der Punkt e liegt innerhalb des Dreiecks $H — D_{1.1.2}$ — Lösung e: die Reaktion ist also:

$$D_{1.1.5(4)} \rightleftarrows D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung } e,$$

$D_{1.1.5(4)} + D_{1.1.2}$ + Lösung, $D_{1.1.5(4)} + Ca(OH)_2$ + Lösung,	$D_{1.1.2} + Ca(OH)_2$ + Lösung.

Diese und die vorhergehenden Reaktionen sind aufgestellt worden auf Grund der wahrscheinlichsten Annahme, dass sich die Lösung bei Wärmezufuhr bildet. Die experimentelle Isotherme von 50° gibt aber für die letzte Reaktion gerade das Umgekehrte; nach niedrigen Temperaturen besteht das Gleichgewicht $D_{1.1.2} + Ca(OH)_2$ + Lösung. Die Lösung sollte sich also nicht bei Wärmezufuhr sondern bei Wärmeabfuhr bilden. Diese befremdende Erscheinung und das kleine Gebiet, das untersucht worden ist, brachten mich dazu, das Oxychlorid $D_{1.1.5(4)}$ nur mit grossem Vorbehalt anzunehmen.

Untersuchungen bei höheren Temperaturen werden entscheiden, ob die Verbindung besteht oder ob die Annahme die Folge unvollkommener Gleichgewichte ist.

Aus Fig. 4 ergibt sich, dass zwischen $T_g = 3{\cdot}6^0$ und $T_d = 38{\cdot}9^0$ die Isotherme aus 4 Sättigungskurven besteht n. l. von $Ca(OH)_2$, $D_{1.3.16}$, $D_{1.1.2}$ und Ca_6 oder Ca_4.

Zwischen $T_d = 38{\cdot}9$ und $T_e = \pm 47^0$ besteht die Isotherme aus 3 Kurven von $Ca(OH)_2$, $D_{1.1.2}$ und Ca_4 oder Ca_2.

Aus der Figur ergibt sich auch, dass ein Hydrat des Calciumchlorides nicht neben $Ca(OH)_2$ bestehen kann; die Felder dieser Stoffe werden nämlich durch die der Oxychloriden getrennt.

Das System Wasser—CaO—$CaBr_2$.

Tassilly[1]) hat ein Calciumoxybromid von der Zusammensetzung $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ bereitet und analysiert. Die Ausbeute war aber sehr klein.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte dieses Systems fand ich ausser diesem Oxybromid noch ein zweites Oxybromid von der Zusammensetzung $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O$.

Die Isotherme bei 25°.

Bei 25° treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaBr_2 . 6\,H_2O$ und die Oxybromide $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ und $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O$.

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **17**, 38 (1898); Compt. rend. **119**, **371**.

Die Isotherme besteht also aus 4 Kurven:

1. die Sättigungskurve *ab* von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ *bc* „ $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O = D_{1.3.16}$,
3. „ „ *cd* „ $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O = D_{3.4.16}$,
4. „ „ *de* „ $CaBr_2 . 6\,H_2O = Ca_6$.

Die Isotherme kann schematisch durch Fig. 5 dargestellt werden; in Tabelle 7 sind die Bestimmungen zusammengestellt. Es ist leicht einzusehen, dass beide Oxychloride von Wasser zersetzt werden.

Tabelle 7.

System Wasser—CaO—$CaBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaBr_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaBr_2$	Feste Phase
1[1]	0·118	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·119	9·28	11·16	7·76	„
3	0·101	13·75	10·61	11·36	„
4	0·115	19·18	11·93	16·02	„
5	0·092	20·72	12·50	23·05	$Ca(OH)_2 + CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O$
6	0·102	20·78	10·61	23·16	„
7	0·103	21·80	8·64	24·34	$CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O$
8	0·092	22·39	10·16	25·41	„
9	0·089	25·15	12·66	27·82	„
10	0·089	28·21	11·76	28·92	„
11	0·080	32·50	10·06	31·86	„
12	0·080	32·92	12·26	31·23	„
13	0·077	41·36	5·96	38·72	„
14	0·098	44·21	4·44	41·95	„
15	0·132	50·04	3·40	47·31	„
16	0·247	53·39	8·40	45·81	„
17	0·383	54·30	6·53	50·45	$CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O + 3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O$
18	0·334	54·15	6·63	49·99	„
19	0·271	55·29	5·85	55·02	$3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O$
20	0·235	56·94	3·37	56·27	„
21	0·199	58·90	6·27	57·38	„
22	0·192	59·48	5·58	57·72	„
23	0·209	60·09	1·67	60·67	$3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O + CaBr_2 . 6H_2O$
24	0	60·07	—	—	$CaBr_2 . 6H_2O$

Auch habe ich thermisch die Umwandlungstemperatur des Oxybromides $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ bestimmt. Bei 49·2° blieb die Temperatur ± 6 Minuten konstant. Wie für das analog zusammengesetzte Calciumoxychlorid wird auch diese Umwandlungstemperatur ein Maximum sein;

[1]) Herzfeld, loc. cit.

das Gebiet des Oxybromides $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ wird sich also nach niedrigeren Temperaturen ausbreiten.

Das System Wasser—CaO—CaI_2.

Tassilly[1]) fand auch ein Calciumoxyjodid $CaI_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$; bei der Untersuchung dieses Systems wurde auch dieses Salz gefunden.

Die Isotherme bei 25°.

Fig. 6 gibt eine schematische Darstellung der Isotherme, während Tabelle 8 eine Zusammenfassung der Analysen ist.

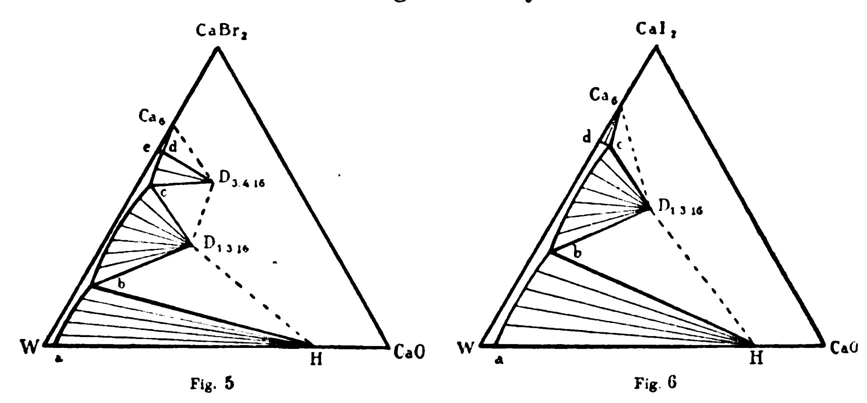


Fig. 5 Fig. 6

Tabelle 8.

System Wasser—CaO—CaI_2. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %CaO	der Lösung %CaI_2	des Restes %CaO	des Restes %CaI_2	Feste Phase
1[2])	0·118	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·076	9·14	17·61	6·94	„
3	0·089	17·42	8·96	15·36	„
4	0·087	25·80	8·49	22·54	„
5	0·097	28·44	9·41	30·79	$Ca(OH)_2 + CaI_2 . 3CaO . 16H_2O$
6	0·089	31·33	9·32	34·34	$CaI_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	0·075	33·00	15·54	37·45	„
8	0·064	40·30	13·56	39·81	„
9	0·054	46·37	—	—	„
10	0·055	47·09	9·99	43·09	„
11	0·047	49·70	9·87	45·32	„
12	0·139	59·34	9·34	51·94	„
13	0·587	66·72	3·24	66·80	$CaI_2 . 3CaO . 16H_2O + CaI_2 . 6H_2O$
14	0·553	66·65	0·25	70·90	„
15	0	66·80	—	—	$CaI_2 . 6H_2O$

[1]) loc. cit.

[2]) Herzfeld, loc. cit.

Als feste Phase treten bei 25° auf: $Ca(OH)_2$, $CaI_2.6H_2O$ und $CaI_2.3CaO.16H_2O$.

Die Isotherme besteht aus 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. " " bc " $CaI_2.3CaO.16H_2O = D_{1.3.16}$,
3. " " cd " $CaI_2.6H_2O = Ca_6$.

Wie die anderen Calciumoxyhaloide wird auch das Oxyjodid $D_{1.3.16}$ von Wasser zersetzt. Wie man aus Tabelle 7 sieht, ist es nur beständig nebst Lösungen mit 28·44%— 66·68% CaI_2.

Die Umwandlungstemperatur des Oxyjodides war 43·3°; die Temperatur blieb bei der Bestimmung ± 4 Minuten konstant. Diese Verbindung ist also bis 43·3° möglich.

Die Strontiumoxyhaloide.

Das System Wasser—SrO—$SrCl_2$.

Die folgenden Strontiumoxychloride gibt André[1]):

$$SrCl_2.SrO.15H_2O,\quad SrCl_2.SrO.14H_2O,\quad SrCl_2.SrO.12H_2O,$$
$$SrCl_2.SrO.9H_2O.$$

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte fand ich nur das Oxychlorid $SrCl_2.SrO.9H_2O$ oder $Sr<^{Cl}_{OH}.4H_2O$.

Die Isotherme bei 40°.

Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der experimentellen Bestimmungen; die Lage der Isotherme ist nun leicht zu zeichnen; Fig. 7 gibt davon ein schematisches Bild.

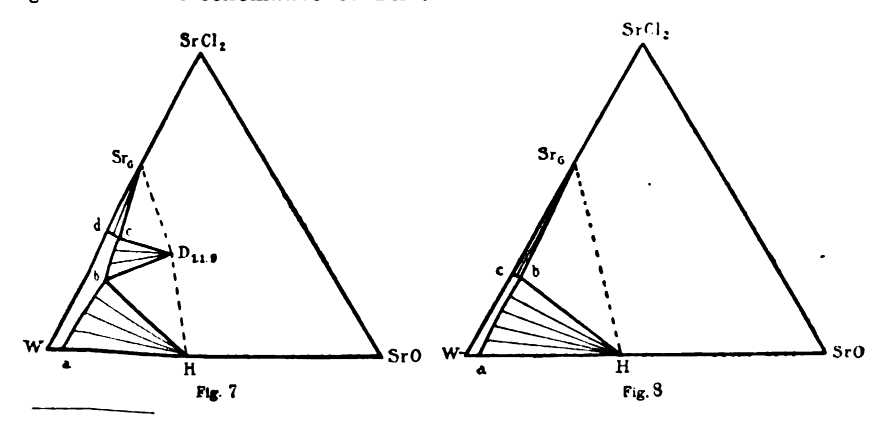


Fig. 7 Fig. 8

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], 3, 66 (1884); Compt. rend. 92, 1452.

Tabelle 9.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 40°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung $\%SrO$	der Lösung $\%SrCl_2$	des Restes $\%SrO$	des Restes $\%SrCl_2$	Feste Phase
1 [1]	1·48	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	1·42	18·48	26·89	5·98	„
3	1·90	28·84	23·48	12·61	„
4	1·91	29·01	24·55	11·59	„
5	2·49	32·07	16·73	31·69	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
6	2·50	32·09	16·26	33·37	„
7	2·10	32·97	16·58	35·72	$SrCl_2.SrO.9H_2O$
8	2·03	34·13	18·20	36·10	„
9	1·76	36·08	12·93	36·54	„
10	1·73	36·62	16·05	37·04	„
11	1·36	39·25	1·36	50·17	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
12	1·36	39·28	—	—	„
13	0	39·62	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Als feste Phasen treten bei 40° auf: $SrO.9H_2O$, $SrCl_2.SrO.9H_2O$ und $SrCl_2.6H_2O$.

Die Isotherme hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $SrCl_2.SrO.9H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $SrCl_2.6H_2O = Sr_6$.

Die Gerade $W—D_{1.1.9}$ durchschneidet nicht die Sättigungskurve bc des Oxychlorides, sondern Kurve ab des Hydroxydes H.

Das basische Salz $D_{1.1.9}$ wird also von Wasser unter Abscheidung von $SrO.9H_2O$ zersetzt. Es ist bei 40° nebst Lösungen mit 32·08%—39·26% $SrCl_2$ haltbar.

Die Isotherme bei 25°.

Die Bestimmungen bei dieser Temperatur findet man in Tabelle 10; die Isotherme hat grosse Ähnlichkeit mit der bei 40°.

Bei 25° ist aber die Kurve bc für das Oxychlorid noch sehr kurz.

Die Isotherme bei 0°.

Bei 0° treten als feste Phasen auf: $SrO.9H_2O$ und $SrCl_2.6H_2O$; die Isotherme (Fig. 8) ist also sehr einfach und hat nur 2 Kurven. Die Bestimmungen findet man in Tabelle 11.

[1]) Scheibler u. Sidersky, loc. cit.

Tabelle 10.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %SrO	der Lösung %$SrCl_2$	des Restes %SrO	des Restes %$SrCl_2$	Feste Phase
1[1]	0·85	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	0·86	12·52	25·38	4·38	"
3	0·75	22·09	22·58	9·66	"
4	1·09	33·41	17·25	27·87	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	1·09	33·61	25·43	13·80	"
6	1·09	33·33	22·60	17·72	"
7	0·85	35·65	12·69	38·86	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	0·83	35·39	5·40	38·14	"
9	0	35·60	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Tabelle 11.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 0°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %SrO	der Lösung %$SrCl_2$	des Restes %SrO	des Restes %$SrCl_2$	Feste Phase
1[1]	0·35	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	0·29	23·74	22·08	10·11	"
3	0·30	29·03	26·40	9·35	"
4	0·31	30·58	11·92	24·54	$SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
5	0·31	30·52	7·70	34·35	"
6	0	30·68	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Die Sättigungskurven zweier festen Phasen.

Bei 0°, 25° und 40° sind Lösungen bestimmt worden im Gleichgewicht mit einem Gemisch zweier festen Phasen. Thermisch versuchte ich die Temperatur zu bestimmen, wo drei feste Phasen mit Lösung im Gleichgewicht sind. Da die Umwandlungstemperatur nicht lange konstant war, konnte diese Temperatur nicht genau bestimmt werden; sie ist $\pm$ 20·5°. Aus den experimentellen Isothermen sieht man, dass die Umwandlungstemperatur des Oxychlorides ein Minimum ist.

Auch folgt es aus Fig. 9; das Oxychlorid $D_{1.1.9}$ liegt mit Lösung d in Opposition, so dass der Umwandlungspunkt ein Minimum sein muss. Die Reaktion bei $\pm$ 20·5° ist dann:

$$H + Sr_6 \rightleftarrows D_{1.1.9} + \text{Lösung } d,$$

so dass man unterhalb $T_d^1 = \pm 20{\cdot}5°$ das Gleichgewicht $H + Sr_6$

[1]) Scheibler u. Sidersky, N. Z. f. Rübenzuckerind. 7, 258 (1881); Ref. C. 1882, 83.

+ Lösung (Kurve *dc*) hat und oberhalb T_d die Gleichgewichte $D_{1.1.9}$ + H + Lösung (Kurve *de*) und $D_{1.1.9}$ + Sr_6 + Lösung (Kurve *df*).

In Fig. 9 ist $T_a = -18{\cdot}0^0$, $T_b = -0{\cdot}1^0$, $T_c = -18{\cdot}1^0$, $T_d = \pm 20{\cdot}5^0$. Oberhalb $\pm 20{\cdot}5^0$ besteht also die Isotherme aus 3 Kurven; unterhalb aus 2 Kurven, und dann können $SrCl_2 . 6H_2O$ und $SrO . 9H_2O$ ohne Oxychloridbildung nebeneinander bestehen.

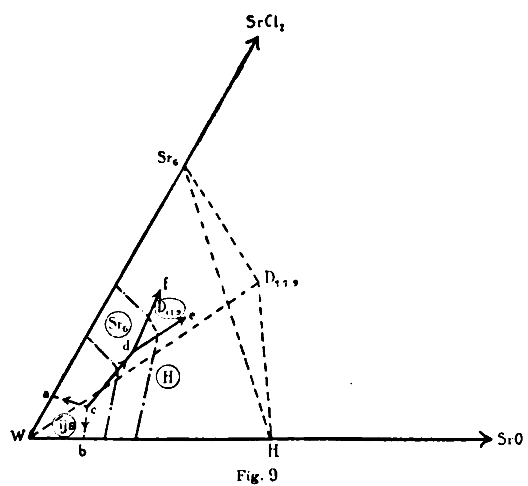


Fig. 9

Das System Wasser—SrO—$SrBr_2$.

In der Literatur ist von Tassily[1]) die Bildungsweise eines Strontiumoxybromids $SrBr_2 . SrO . 9H_2O$ angegeben. Durch systematische Untersuchung dieses Systems wurde ein Oxybromid dieser Zusammensetzung gefunden. Da die Sättigungskurve von Eis + $SrBr_2 . 6H_2O$ nicht bekannt war, bestimmte ich einige Punkte dieser Kurve. In Tabelle 12 sind sie zusammengestellt; die kryohydratische Temperatur ist $\pm -28^0$ und die eutektische Lösung enthält $41{\cdot}7\,^0/_0$ $SrBr_2$.

Die Isotherme bei 25⁰.

Fig. 10 gibt ein schematisches Bild der Isotherme, welche man mit Hilfe der Tabelle 13 genau zeichnen kann.

Als feste Phasen treten bei 25⁰ auf: $SrO . 9H_2O$, $SrBr_2 . 6H_2O$ und das Oxybromid $SrBr_2 . SrO . 9H_2O$. Die Isotherme bei 25⁰ hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve *ab* von $SrO . 9H_2O = H$,
2. „ „ *bc* „ $SrBr_2 . SrO . 9H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ *cd* „ $SrBr_2 . 6H_2O = Sr_6$.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 12.

System Wasser—$SrBr_2$.

Temperatur	Feste Phase	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%	Literatur
— 1·7°	ijs.	6·9	—
— 4·2	"	13·9	—
— 8·4	"	23·2	—
— 13·5	"	29·8	—
— 19·0	"	34·8	—
± — 28	$SrBr_2 . 6H_2O$ + ijs.	41·7	—
0	$SrBr_2 . 6H_2O$	46·8	*Kremers*, Pogg. Ann. 103, 66 (1858)
20	"	50·0	"
40	"	53·1	"
60	"	57·4	"
80	"	63·6	"
93	$SrBr_2 . xH_2O$	68·6	*Étard*, Ann. Chim. Phys. [7] 2, 540 (1894)
107	"	69·8	"
110	"	71·4	*Kremers*, loc. cit.

Tabelle 13.

System Wasser—SrO—$SrBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %SrO	der Lösung %$SrBr_2$	des Restes %SrO	des Restes %$SrBr_2$	Feste Phase
1[1]	0·85	0	—	—	$SrO . 9H_2O$
2	0·66	16·27	7·82	20·18	"
3	0·65	21·46	10·92	19·41	"
4	0·66	27·33	8·57	27·84	"
5	0·73	35·83	25·03	13·01	"
6	0·79	38·68	—	—	"
7	0·84	40·66	18·04	37·49	$SrO . 9H_2O + SrBr_2 . SrO . 9H_2O$
8	0·64	41·78	13·56	45·49	$SrBr_2 . SrO . 9H_2O$
9	0·61	42·76	9·76	45·22	"
10	0·47	44·24	11·54	46·18	"
11	0·28	47·65	13·08	47·16	"
12	0·25	48·06	8·12	47·84	"
13	0·21	49·78	1·48	57·85	$SrBr_2 . SrO . 9H_2O + SrBr_2 . 6H_2O$
14	0	49·79	—	—	$SrBr_2 . 6H_2O$

Man sieht sogleich aus der Figur, dass das Oxybromid von Wasser, unter Abscheidung von $SrO . 9H_2O$, zersetzt wird. Es kann nach Tabelle 13 nur bestehen nebst Lösungen mit 40·66%—49·79% $SrBr_2$.

[1]) Scheibler u. Sidersky, loc. cit.

Das System Wasser—SrO—SrI_2.

Bei der Untersuchung dieses Systems wurde nicht die Verbindung $2\,SrI_2 . 5\,SrO . 30\,H_2O$, die Tassilly[1]) angibt, gefunden, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $SrJ_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$.

Die Isotherme bei 25°.

Bei 25° treten als feste Phasen auf: $SrO . 9\,H_2O$, $SrI_2 . 6\,H_2O$ und $SrI_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$.

Tabelle 14 ist eine Zusammenstellung der Bestimmungen; Fig. 11 gibt eine schematische Darstellung der Isotherme.

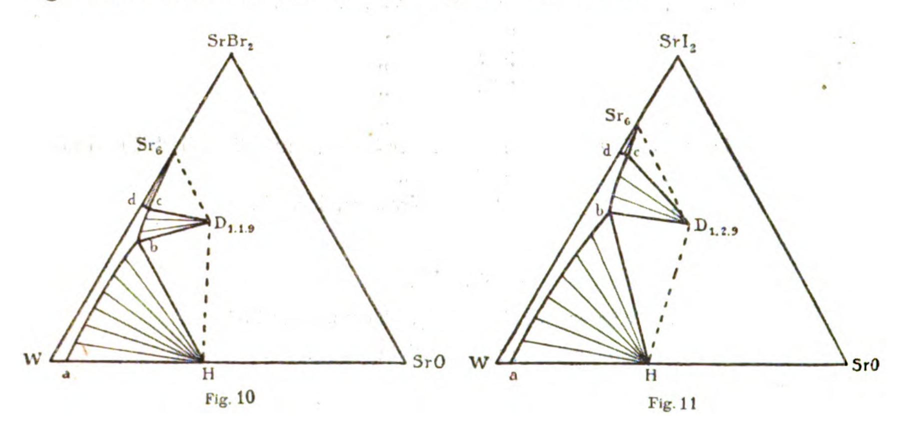


Fig. 10 Fig. 11

Tabelle 14.

System Wasser—SrO—SrI_2. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %SrO	der Lösung %SrI_2	des Restes %SrO	des Restes %SrI_2	Feste Phase
1	0·85	0	—	—	$SrO . 9H_2O$
2	0·57	22·36	27·39	6·64	„
3	0·53	29·98	27·62	9·10	„
4	0·55	39·50	26·61	13·35	„
5	0·74	49·37	16·75	29·94	$SrO . 9H_2O + SrI_2 . 2SrO . 9H_2O$
6	0·72	53·04	13·96	51·03	$SrI_2 . 2SrO . 9H_2O$
7	0·60	54·16	—	—	„
8	0·51	55·09	10·78	52·73	„
9	0·46	55·58	10·10	53·37	„
10	0·19	60·32	7·55	57·70	„
11	0·18	60·77	10·09	56·48	„
12	0·16	64·04	1·56	67·77	$SrI_2 . 2SrO . 9H_2O + SrI_2 . 6H_2O$
13	0	64·70	—	—	$SrI_2 . 6H_2O$

[1]) Loc. cit.

Die Isotherme bei 25° besteht aus 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $SrI_2.2SrO.9H_2O = D_{1.2.9}$,
3. „ „ cd „ $SrI_2.6H_2O = Sr_6$.

Aus der Figur sieht man sogleich, dass das Strontiumoxyjodid, wie das Oxybromid und Oxychlorid, von Wasser zersetzt wird.

Die Baryumoxyhaloïde.

Das System Wasser—BaO—$BaCl_2$.

In der Literatur[1]) findet man ein Baryumoxychlorid $BaCl_2.BaO.5H_2O$; die Untersuchung des Systems Wasser—BaO—$BaCl_2$ von Schreinemakers[2]) hat gezeigt, dass bei 30° ein Oxychlorid dieser Zusammensetzung besteht.

Das System Wasser—BaO—$BaBr_2$.

Beckmann[3]) und auch Tassily[4]) beschrieben ein Baryumoxybromid $BaBr_2.BaO.5H_2O$. Weiter bekam Beckmann noch ein Oxybromid $BaBr_2.BaO.7H_2O$. Das Resultat der Untersuchung des ternären Systems bei 25° war, dass ein Oxybromid $BaBr_2.BaO.5H_2O$ oder $Ba{<}^{Br}_{OH}.2H_2O$ bei dieser Temperatur besteht; das andere von Beckmann angegebene Oxybromid wurde bei 25° nicht gefunden.

Da die Eiskurve und die kryohydratische Temperatur des Systems Wasser—$BaBr_2$ fehlten, habe ich diese bestimmt; die Temperatur, wo die Lösung gesättigt ist mit Eis + $BaBr_2.2H_2O$, ist —22·6°; diese Lösung enthält 46·6% $BaBr_2$ (Tabelle 15).

Die Isotherme des ternären Systems bei 25°.

Als feste Phasen treten auf:

$BaO.9H_2O$, $BaBr_2.2H_2O$ und $BaBr_2.BaO.5H_2O$.

In Tabelle 16 sind die Bestimmungen zusammengestellt und Fig. 12 ist ein schematisches Bild der Isotherme.

Die Isotherme bei 25° hat also 3 Kurven:

---

1) Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2151 (1881); Habilitationsschrift, Leipzig 1882.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 88 (1909).

3) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 27, 132 (1883).

4) Loc. cit.

Tabelle 15.

System Wasser—$BaBr_2$.

Temperatur	Feste Phase	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%	Literatur
— 3·9°	ijs.	17·8	—
— 14·1	„	38·2	—
— 21·1	„	44·6	—
— 22·6	$BaBr_2 . 2H_2O$ + ijs.	46·6	—
0	$BaBr_2 . 2H_2O$	49·5	*Kremers*, Pogg. Ann. **99**, **47** (1856)
20	„	51	„
40	„	53·3	„
60	„	55·2	„
80	„	57·4	„
100	„	59·8	„

Tabelle 16.

System Wasser—BaO—$BaBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %BaO	der Lösung %$BaBr_2$	des Restes %BaO	des Restes %$BaBr_2$	Feste Phase
1[1]	4·05	0	—	—	$BaO . 9H_2O$
2	3·53	13·45	34·44	4·49	„
3	3·41	18·42	30·00	7·98	„
4	3·48	25·03	—	—	„
5	3·46	27·91	19·20	18·59	„
6	3·71	36·41	19·13	30·50	$BaO . 9H_2O + BaBr_2 . BaO . 5H_2O$
7	2·42	40·47	16·02	48·41	$BaBr_2 . BaO . 5H_2O$
8	2·15	41·71	16·30	49·12	„
9	0·91	49·30	11·26	51·15	„
10	0·79	50·65	12·39	54·94	$BaBr_2 . BaO . 5H_2O + BaBr_2 . 2H_2O$
11	0·78	50·67	7·41	67·82	„
12	0	51·10	—	—	$BaBr_2 . 2H_2O$

1. die Sättigungskurve ab von $BaO . 9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $BaBr_2 . BaO . 5H_2O = D_{1.1.5}$,
3. „ „ cd „ $BaBr_2 . 2H_2O = Ba_2$.

Die Figur zeigt, dass $BaBr_2 . 2H_2O$ und $BaO . 9H_2O$ bei 25° nicht nebeneinander bestehen können; auch sieht man, dass das Oxybromid $D_{1.1.5}$ von Wasser zersetzt wird; diese Verbindung kann bei 25° nur bestehen nebst Lösungen mit 36·41%—50·66% $BaBr_2$ und 3·71%—0·78% BaO.

[1]) Rosenstiehl u. Rühlmann, Bull. Soc. Chim. Mulhouse **40, 153** (1870).

Das System Wasser—BaO—BaI_2.

Das von Tassilly[1]) angegebene Oxyjodid $BaI_2 . BaO . 9H_2O$ wurde auch bei der Untersuchung dieses Systems bei 25° gefunden.

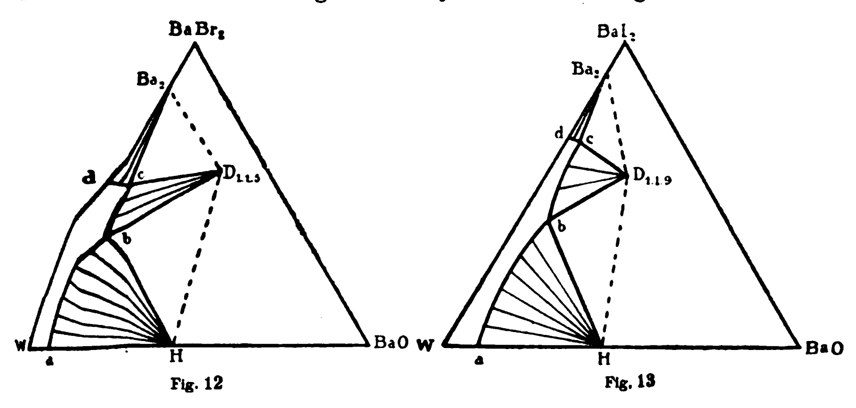


Fig. 12 Fig. 13

Die Isotherme bei 25°.

Bei dieser Temperatur können als feste Phasen auftreten:

$BaO . 9H_2O$, $BaI_2 . 6H_2O$, $BaI_2 . 2H_2O$ und $BaI_2 . BaO . 9H_2O$.

Tabelle 17.

System Wasser—BaO—BaI_2. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %BaO	der Lösung %BaI_2	des Restes %BaO	des Restes %BaI_2	Feste Phase
1[2])	4·05	0	—	—	$BaO . 9H_2O$
2	3·25	18·38	30·37	7·36	„
3	3·01	28·43	—	—	„
4	3·00	32·92	29·91	13·33	„
5	3·08	42·28	26·93	20·52	„
6	3·11	44·91	16·21	47·08	$BaO . 9H_2O + BaI_2 . BaO . 9H_2O$
7	3·18	45·07	26·75	29·00	„
8	1·67	49·85	14·53	53·01	$BaI_2 . BaO . 9H_2O$
9	1·25	52·39	—	—	„
10	1·04	53·68	13·60	54·24	„
11	0·64	56·77	18·44	55·77	„
12	0·40	60·33	9·17	58·35	„
13	0·36	62·76	11·89	58·99	„
14	0·21	68·51	0·20	86·68	$BaI_2 . BaO . 9H_2O + BaI_2 . 2H_2O$
15	0·27	68·53	3·32	75·68	„
16	0	68·59	—	—	$BaI_2 . 6H_2O$

[1]) Loc. cit.

[2]) Rosenstiehl u. Rühlmann, loc. cit.

Die Sättigungskurve des $BaI_2 . 6 H_2O$ ist so klein, dass kein Punkt dieser Kurve bestimmt ist; darum ist sie in der schematischen Figur 13 fortgelassen. Die Bestimmungen sind in Tabelle 17 aufgenommen.

Die experimentelle Isotherme bei 25° hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve $a\,b$ von $BaO . 9 H_2O = H$,
2. „ „ $b\,c$ „ $BaI_2 . BaO . 9 H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ $c\,d$ „ $BaI_2 . 2 H_2O = Ba_2$.

Das basische Salz $D_{1.1.9}$ wird also, wie man aus Fig. 13 sieht von Wasser unter Abscheidung von $BaO . 9 H_2O$ zersetzt. Es kann bei 25° nebst Lösungen mit 44·99%—68·52% BaI_2 und 3·14%—0·24% BaO bestehen.

Über die Ionenadsorptionspotentiale.

Von

Emil Baur und S. Kronmann.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 16.)

1. Die folgenden Messungen knüpfen an eine Mitteilung von E. Baur[1]) über „ein Modell des elektrischen Organs der Fische" an. Gewisse Potentialdifferenzen, die an der Grenze einer wässerigen und nichtwässerigen Phase auftreten, wurden dort auf die Adsorption von Ionen zurückgeführt. Der Grund war, dass die Potentialdifferenzen, die in ihrer Grösse der Ladung von Emulsionsteilchen ähnlich sind, an die Gegenwart von starken Adsorptiven in einer der beiden Phasen gebunden sind, und dass der Sinn der Ladung in der auffälligsten Weise von der Ionennatur des Adsorptives bestimmt wird. Wir haben nun für zwei Ionen, das Strychninion und das Pikration, die Potentialentwicklung ausführlich untersucht, wobei wir die quantitativen Charaktere der Adsorptionsvorgänge durchaus bestätigt fanden.

Die Anordnung, deren sich E. Baur bedient hatte, ist in Fig. 1 skizziert. Ein heberartiges Gefäss, das eine Quecksilber-Merkurosulfatelektrode (*Hg*), überschichtet mit der nichtwässerigen („lipoiden") Phase (*L*), enthält, befindet sich untergetaucht in einer wässerigen Lösung (*W*), die das Adsorptiv enthält. Durch Kombination mit einer zweiten Elektrode, z. B. einer gewöhnlichen Normalelektrode, wird es ermöglicht, die an der Grenze $L|W$ auftretende Potentialdifferenz zu messen. Diese Anordnung bietet den Vorteil, nur *eine* $L|W$-Grenze zu enthalten, aber sie muss mit einem, als konstant und umkehrbar vorauszusetzenden, $Hg|L$-Potentialsprung arbeiten. Dies vermeidet man, indem man der Kette zwei $L|W$-Grenzen erteilt, indem

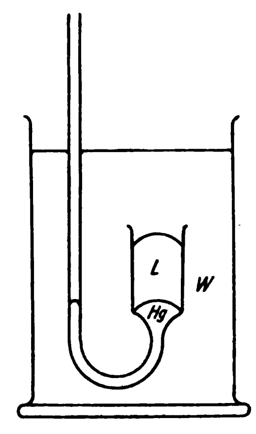
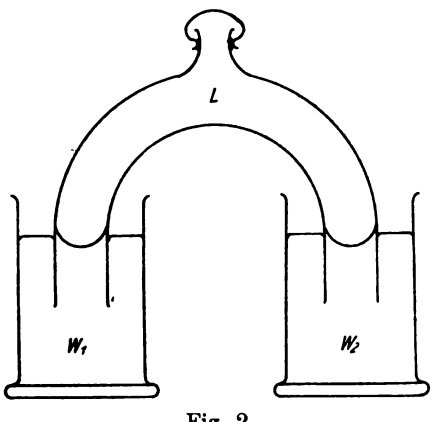


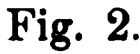
Fig. 1.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 590 (1913).

z. B. für nicht-wässerige Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, die in Fig. 2 und Fig. 3 skizzierten Anordnungen getroffen werden. Solche verwendeten wir in dieser Arbeit. In W_1 und W_2 tauchen die Schnäbel zweier Normalelektroden; W_1 enthält das Absorptiv, sonst sind W_1 und W_2 zwei gleiche wässerige Lösungen, die mit L im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Um in L keinen allzu grossen Widerstand zu bekommen, wählten wir eine solche Flüssigkeit, für welche anorganische Salze, wie KCl und K_2SO_4, eine nicht zu geringe Löslichkeit und elektrolytische Disso-




Fig. 2.

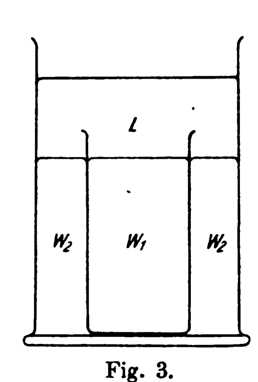


Fig. 3.

ziation haben. Unter einigen näher ins Auge gefassten, wie Amylalkohol, *o*-Kresol, Benzonitril und ähnlichen, schien uns die erstgenannte Flüssigkeit die vorläufig geeignetste. In sämtlichen, unten anzuführenden Messungen diente daher mit wässeriger Chlorkaliumlösung geschüttelter, käuflicher Amylalkohol als L-Phase. Bei 25° fanden wir die spezifische Leitfähigkeit von Amylalkohol im Verteilungsgleichgewicht mit:

	$\frac{n}{1}$ KCl	$\frac{n}{10}$ KCl	$\frac{n}{10}$ K_2SO_4	
zu:	$6{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}$	$1{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$	$0{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$	rez. Ohm.

Die E. K. von Ketten mit Amylalkohol nach dem Schema der Fig. 2 und Fig. 3 lassen sich mit dem Kapillarelektrometer nach Lippmann auf 0·1 Millivolt genau ohne irgendeine Schwierigkeit messen. Der „Überschichtung" nach Fig. 3 geben wir den Vorzug und haben also hauptsächlich mit dieser Anordnung gearbeitet.

Ist das Adsorptiv in W_1 in L löslich, was für Pikrate und Strychninsalze in Amylalkohol zutrifft, so gelangt durch Diffusion das Adsorptiv

auf dem Wege durch L nach W_2, so dass die E. K. der Kette mit der Zeit allmählich abnimmt, da sie nach eingetretener völliger Gleichförmigkeit natürlich Null sein muss. Die Ausbildung der Potentialdifferenz an der Grenze W_1/L geht aber sehr rasch; die Potentialdifferenz ist nach Zusammensetzung der Kette sofort vorhanden, und die Werte, die eine oder einige Stunden danach gemessen werden, sind vollkommen bestimmt und im allgemeinen auf 1 bis 2 Millivolt reproduzierbar.

2. Wir teilen zunächst einige zur Orientierung dienende Messungen mit. N. E. bedeutet Normalelektrode (gewöhnlich $n/10\,KCl$); A ist Amylalkohol, der mit derjenigen Chlorkaliumlösung, die zu beiden Seiten des Amylalkohols vorhanden ist, bis zum Verteilungsgleichgewicht geschüttelt worden war; das Plus- oder Minuszeichen auf der linken Seite bedeutet den positiven, bzw. negativen Pol der Kette; M.V. bedeutet Millivolt. Stets sind die angegebenen Werte das Mittel mehrerer Ablesungen. Unter „Strychninsulfat“ ist das in feinen Nadeln kristallisierende Salz $C_{21}H_{22}N_2O_2 \,.\, H_2SO_4, \; 2H_2O$ mit dem Molargewicht 468·3 zu verstehen.

$$+\text{N. E.} \;\Big|\; \frac{n}{100} KCl \;|\; A \;\Big|\; \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100} KCl \;|\; \text{N. E.}$$

nach 1 Stunde: 66 M.V.
nach 1 Tag: 62·2 „
nach Kurzschluss: 43·4 „
nach Schütteln des Amylalkohols mit der Lösung rechts: 41·4 „

$$+\text{N. E.} \;\Big|\; \frac{n}{100} KCl \;|\; A \;\Big|\; \frac{m}{60} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100} KCl \;|\; \text{N. E.}$$

Zwei Exemplare, frisch: 58·6 M.V. — 56·0 M.V.

$$+\text{N. E.} \;|\; xKCl \;|\; A \;\Big|\; \frac{m}{240} \text{ Strychninsulfat in } xKCl \;|\; \text{N. E.}$$

mit $x = \frac{n}{1} KCl$: 10·2 M.V. nach 1 Tag,
„ $x = \frac{n}{5} KCl$: 23·4 „ „ 1 „

$$+\text{N. E.} \;|\; 80 \text{ ccm } \frac{n}{1} KCl + 30 \text{ ccm } H_2O \;|$$

$$|\; A \;|\; 80 \text{ ccm } \frac{n}{1} KCl + 30 \text{ ccm } \frac{m}{50} \text{ Strychnin Sulf.} \;|\; \text{N. E.}$$

nach 20 Minuten: 11·8 M.V.,
„ 3 Stunden: 10·8 „

$$- \text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{n}{20} \text{ Kaliumpikrat in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

88 M.V.

$$- \text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{n}{10} \text{ Kaliumsalicylat in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

69·4 M.V.

$$+ \text{N.E.} \mid \frac{m}{100} \text{ Kaliumpikrat} \mid A \text{ (rein)} \mid \frac{m}{50} \text{ Strychninsulfat} \mid \text{N.E.}$$

179·2 M.V.

$$+ \text{N.E.} \mid 50 \text{ ccm } \frac{n}{100} KCl + 50 \text{ ccm } \frac{m}{100} \text{ Kaliumpikrat} \mid A \mid$$

$$\mid 50 \text{ ccm } \frac{n}{100} KCl + 50 \text{ ccm } \frac{m}{50} \text{ Strychninsulfat} \mid \text{N.E.}$$

nach 2 Stunden: 160·6 M.V.
„ 24 „ : 160·0 „

$$+ \text{N.E.} \mid 40 \text{ ccm } \frac{n}{1} KCl + 50 \text{ ccm } \frac{m}{200} \text{ Kaliumpikrat} \mid A \mid$$

$$\mid 40 \text{ ccm } \frac{n}{1} KCl + 50 \text{ ccm } \frac{m}{100} \text{ Strychninsulfat} \mid \text{N.E.}$$

drei Exemplare nach 10 Minuten: 38·4 — 37·4 — 36·6 M.V.
nach 1 Tag: 36·0 M.V.
„ 3 Tagen: 34·0 „
„ Wochen: 22·6 „

Das Pikrat dringt, durch seine gelbe Farbe leicht verfolgbar, in die Amylalkoholschicht ein und gelangt schliesslich auf die Strychninseite. An der Phasengrenze bemerkt man dann die Bildung von Kriställchen des schwerlöslichen Strychninpikrates. Eine Kette:

$$- \text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{m}{100} KCl, \begin{matrix}\text{gesättigt an Strychninpikrat} \\ \text{(leicht gelb gefärbte Lösung)}\end{matrix} \mid \text{N.E.}$$

gibt folgende E. K.:

nach 2 Stunden: 32·4 — 34·4 — 34·2 M.V.
„ 3 Tagen: 30·2 — 33·8 „
„ 4 „ 31·0 „
„ 7 „ 25·8 „

Hier wirken die Strychnin- und Pikratadsorption einander entgegen, da aber das Pikrat die stärkere Wirkung ausübt, so hat die Kette mit Strychninpikrat das Vorzeichen, das dem Pikrat zukommt. Der Potential-

sprung ist etwa so gross, wie er durch $^1/_{20000}$ Mol. Kaliumpikrat allein hervorgebracht würde.

$$+\text{N.E.} \mid \frac{n}{30} \text{ Kaliumsalicylat in } \frac{n}{100} KCl \mid A \mid$$

$$\mid \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

133·2 M.V.

Verbindet man die beiden wässerigen Lösungen des letzten Versuches in einem zweischenkligen Gefäss durch einen quergestellten, nicht gefetteten Hahn, so erhält man eine E.K. von etwa 6 M.V., die wahrscheinlich durch eine Art Membranwirkung der Hahnkapillaren hervorgerufen wird.

Blinde Versuche nach dem Schema:

$$\text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

gaben stets genau Null, wie bei Nichtvorhandensein der A-Phase.

Die bisher angeführten Versuche sind mit der **U**-Rohranordnung ausgeführt. Sie zeigen einen Einfluss der Konzentration und einen solchen des Zusatzelektrolyten (KCl), sowie einen zeitlichen Gang. Nach diesen drei Richtungen wurden die Ketten nun weiter untersucht, wobei wir gleichzeitig zu der Überschichtungsanordnung (Fig. 3) übergingen.

Zunächst stellten wir noch einige Nullversuche an, indem wir zur Chlorkaliumlösung einen möglichst unwirksamen Zusatz machten, nämlich Chlornatrium. Ketten von der Zusammensetzung:

$$\text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid x NaCl \text{ in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

zeigten in drei Exemplaren, bei der Messung einem Westonnormalelements hinzu- und entgegengeschaltet, kurz nach ihrer Zusammensetzung die folgenden E.K., wobei das Minuszeichen bedeutet, dass die Normalelektrode links negativer Pol ist:

$\frac{n}{10}$ $NaCl$:	— 3·3 M.V.
	+ 2·7 „
	— 2·5 „
$\frac{n}{50}$ $NaCl$:	— 2·3 „
	— 2·0 „
	— 1·7 „

$\frac{n}{250}$ $NaCl$:	— 1·9 M.V.
	+ 0·7 „
	+ 1·3 „
$\frac{n}{1250}$ $NaCl$:	— 1·5 „
	+ 0·6 „
	+ 1·1 „

Bei den beiden letzten Verdünnungen ist der Chlornatriumeinfluss sicher so gut wie Null; bei den beiden ersten ist er kaum deutlich, jedenfalls sehr geringfügig. Diese Versuche sollen nur zu den entsprechenden mit starken Adsorptiven in Kontrast treten. Wir werden jedoch Anlass haben, weiter unten noch eigens auf sie zurückzukommen.

3. Wir gehen nun zu dem zeitlichen Gang der Adsorptionspotentiale über, den wir für die Kette:

$$+ \text{N.E.} \left| \frac{n}{100} KCl \right| A \left| \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100} KCl \right| \text{N.E.},$$

wie folgt, ausführlicher untersuchten:

Tage nach der Zusammenstellung	E. K. in Millivolt
0	63·6
2	57·6
7	47·6
11	44·6
14	42·2
16	40·0
39	35·2
50	33·8

Man muss sich vorstellen, dass das Strychninsulfat in den Amylalkohol hineindiffundiert. In dem Masse, als dies geschieht, entwickelt sich auf der inneren Seite der Phasengrenze durch Adsorption des Strychninions im Amylalkohol ebenfalls ein Adsorptionspotential, das dem auf der Wasserseite entgegengesetzt ist. Wenn dann das Strychninsulfat weiter nach der abgekehrten Phasengrenze vordringt, entsteht auch dort die doppelte Kationadsorption auf der Innen- und Aussenseite der Phasengrenze. Ist endlich die Strychninsulfatkonzentration in beiden wässerigen Lösungen völlig gleich geworden, so muss die Spannung der Kette Null geworden sein. Es bleibt nur die Frage, ob dann auch die doppelte Doppelschicht an jeder Phasengrenze einzeln die Potentialdifferenz Null hat.

Dieses dürfte sich wohl auch experimentell entscheiden lassen, worauf wir bei späterer Gelegenheit zurückzukommen hoffen. Von vorn-

herein erscheint es wahrscheinlich, dass beim Verteilungsgleichgewicht die Potentialdifferenz der Phasengrenze verschwindet. Denn wir haben bestimmte Andeutungen, dass beim Verteilungsgleichgewicht die Ionenkonzentrationen in beiden Phasen sich wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verhalten, oder anders ausgedrückt: die linearen Abstände der Ionen in den beiden Phasen verhalten sich wie die bezüglichen Dielektrizitätskonstanten[1]). Für die Dichte der Ionenbelegung auf der inneren und äusseren Seite der Phasengrenze muss wohl dasselbe gelten; dies würde aber bedeuten, dass der Potentialfall von der Phasengrenze nach beiden Seiten hin gleich und symmetrisch sei, obwohl natürlich die Dichte der Ionenbelegung auf der Seite der wässerigen Lösung *W* und der nichtwässerigen *A* beim Verteilungsgleichgewicht, sehr verschieden ist (vgl. Fig. 4).

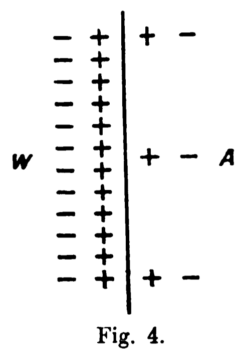


Fig. 4.

Sollte jedoch, im Gegensatz zu dieser Anschauung, beim Verteilungsgleichgewicht noch ein Rest einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen *A* und *W* übrig bleiben, so wäre dieser ein Mass jener Grössen, die man die spezifischen Ionenteilungskoeffizienten genannt hat. —

Der Rückgang des Adsorptionspotentials des Strychninsulfates ist viel geschwinder, wenn Salzsäure zugegen ist. Die Kette:

$$+\text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{200} HCl \mid \text{N.E.}$$

gab in zwei Exemplaren den folgenden Gang:

Tage nach der Zusammenstellung	E. K. in Millivolt
0	70·0 — 67·4
5	36·6 — 31·4
6	33·4 — 28·0
7	30·4 — 24·4
10	25·8 — 19·0
11	24·4 — 18·0
15	24·2 — 15·6

Aus der Kurventafel Fig. 5 sind beide Kurven, die natürlich nur individuellen Charakter haben, zusammen mit der vorigen, abgebildet. Der raschere Abfall wird wohl durch das Vorauseilen des Wasserstoffions

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 725 (1906).

bei der Diffusion zu erklären sein. Man gewinnt den Eindruck einer vermehrten Durchlässigkeit der Phasengrenze.

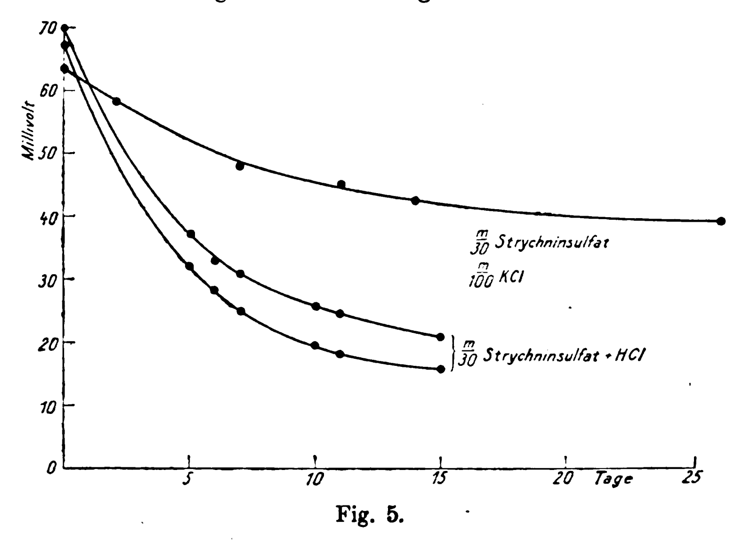


Fig. 5.

4. Das Hauptinteresse richtet sich nun auf den Konzentrationseinfluss. Untersucht wurden die Ketten:

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \text{x} \begin{Bmatrix} K^{\cdot} \text{ oder} \\ Na^{\cdot} \end{Bmatrix} \text{pikrat in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}\right.$$

$$+\text{N.E.} \left| \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \text{x Strychnin} \begin{Bmatrix} \text{sulfat} \\ \text{chlorid} \end{Bmatrix} \text{in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}\right.$$

Die Konzentration x des Adsorptivs in Millimolen im Liter findet sich in der folgenden Tabelle unter c und die zugehörigen E. K. in Millivolt unter π. Diese sind stets die Mittelwerte mehrerer Exemplare einer

Kaliumpikrat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
10	90·6	1·0	1·96
5	86·2	0·70	1·94
3·3	84·8	0·52	1·93
2·5	80·6	0·40	1·91
1·7	78·4	0·23	1·89
1·0	67·4	0·0	1·83
0·56	58·2	— 0·25	1·76
0·33	56·6	— 0·48	1·75
0·20	46·6	— 0·70	1·76
0·10	38·2	— 1·0	1·58
0·05	26·2	— 1·3	1·42
0·025	18·0	— 1·6	1·26
0·010	13·0	— 2·0	1·11

Natriumpikrat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
10	90·6	1·0	1·96
3·3	84·8	0·52	1·93
1·0	74·2	0·0	1·87
0·25	54·0	— 0·6	1·73
0·05	31·4	— 1·3	1·50
0·01	16·0	— 2·0	1·20

Strychninsulfat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
33	66	1·52	1·82
22	59	1·34	1·77
17	58	1·23	1·76
12·5	44	1·10	1·64
8·4	46	0·92	1·66
4·2	28	0·62	1·45
2·1	20	0·32	1·30
1·05	12	0·02	1·08
0·52	9·6	— 0·28	0·98

Strichninchlorid.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
33	48·4	1·52	1·68
11	47·8	1·04	1·68
3·3	41·2	0·52	1·61
0·83	34·6	— 0·08	1·54
0·33	24·0	— 0·48	1·38
0·11	10	— 0·96	1·00

Kette, oft mit neu hergestellten Lösungen. Es sind die Werte in den ersten Stunden nach der Zusammenstellung. Die Einzelbestimmungen gehen selten um mehr als 2 Millivolt auseinander.

In der Tabelle stehen auch die Logarithmen von c und π; sie dienten zur Zeichnung der Kurven Fig. 6. Aus diesen ist zu ersehen, dass die beiden Pikrate, sowie das Strychninsulfat, mit Annäherung dem gewöhnlichen Adsorptionsgesetz

$$u = a\,c^n$$

oder

$$\log u = a' + n \log c$$

(u = adsorbierte Menge auf die Flächeneinheit, c = Konzentration der Lösung, a und n Konstante) gehorchen, während das Strychninchlorid sich teilweise abweichend verhält.

Die Belegungsdichte u der Oberfläche mit Ionen wird bis zu einer gewissen Grenze proportional mit der Potentialdifferenz π wachsen. Bei

höheren Konzentrationen, wo die adsorbierte Schicht aus mehreren Moleküllagen hintereinander besteht, wird aber ein allmähliches Zurückbleiben von π hinter der Proportionalität mit u Platz greifen müssen. Dies wird der Grund für die Kurvenkrümmung sein, die bei den Pikraten leicht und beim Strychninchlorid stärker ausgebildet erscheint, während sie beim Strychninsulfat nur schwach angedeutet ist.

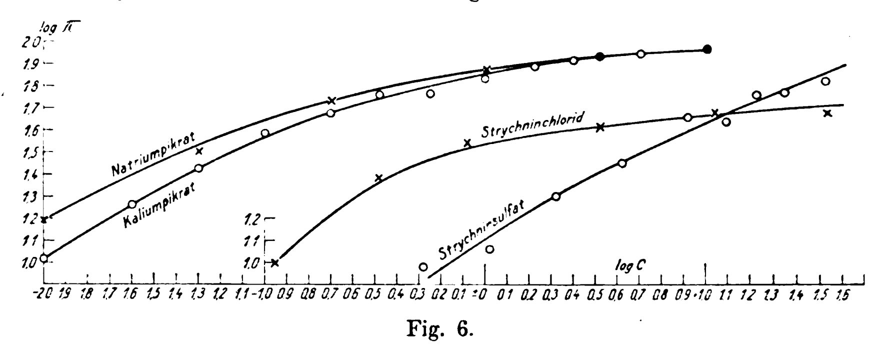


Fig. 6.

Steht somit eine genaue Erfüllung der Adsorptionsformel nicht zu erwarten, so ist ihre angenäherte Gültigkeit, die auf den flachen Kurven der Fig. 6 zu Tage tritt, um so mehr Grund, den wirklichen Adsorptionscharakter dieser Potentialentwickelung zu bestätigen. Wir glauben daher, dass die Form des Konzentrationseinflusses nicht nur im Einklang steht mit der Auffassung der beobachteten E. K. als herrührend von Ionenadsorption, sondern dass diese Form dafür geradezu beweisend ist.

5. Wird zu einer Lösung mit einem adsorbierbaren Salze ein zweites Salz hinzugesetzt, so übt dieses auf die Adsorption des ersten Salzes eine verdrängende Wirkung aus. Diese Verdrängung kommt im Rückgang des Adsorptionspotentials sehr stark zur Geltung, wie die folgenden Messungen dartun. Die Tabellen sind ebenso eingerichtet, wie unter Ziffer 4.

$$— \text{N. E.} \mid x\,KCl \mid A \,\Big|\, \frac{n}{1000} \text{ Kaliumpikrat in } x\,KCl \mid \text{N. E.}$$

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
1000	11	3·0	1·04
200	27·2	2·3	1·43
40	50·6	1·6	1·70
10	68	1·0	1·83

$$— \text{N. E.} \mid x\,HCl \mid A \,\Big|\, \frac{n}{100} \text{ Natriumpikrat in } x\,HCl \mid \text{N. E.}$$

c	π	log c	log π
100	25·8	2	1·41
10	61·6	1	1·79
1	119·0	0	2·08

$+$ N. E. | $x\,HCl$ | A | $\frac{m}{30}$ Strychninsulfat in $x\,HCl$ | N. E.

c	π	log c	log π
100	5·4	2	0·73
10	21·2	1	1·33
1	52·6	0	1·72

Die logarithmierten Werte sind in die Kurventafel Fig. 7 eingetragen. Wieder sieht man, dass die verdrängende Wirkung des Chlorkaliums, wie der Salzsäure, fast proportional dem Logarithmus ihrer Konzentration ist. Bemerkenswert ist, dass die Wirkung der Salzsäure die stärkere ist. Die entsprechenden Werte für 10 Millimole KCl (bzw. HCl) sind: — 90 (bzw. — 61·6) und + 66 (bzw. + 21·2) M.V.

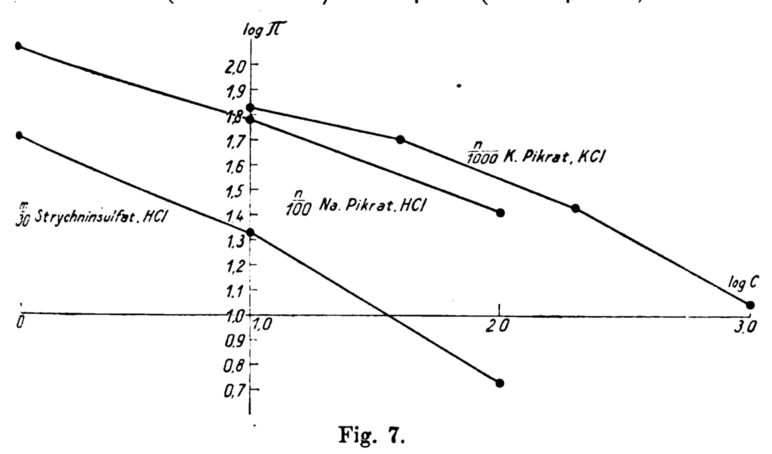


Fig. 7.

Es müsste noch durch besondere Adsorptionsversuche geprüft werden, ob Strychninsulfat und Pikrate durch Chlorkalium und Salzsäure wirklich so stark an der Adsorption gehindert werden, wie der Potentialrückgang anzeigt. Es ist dies nicht wahrscheinlich. Vielmehr handelt es sich wohl um Überlagerung zweier Einflüsse: der Verdrängung des Strychnin- und Pikrations durch den Zusatz-Elektrolyten einerseits und der Verdrängung des Wasserstoff-(oder Kalium-)ions und des Chlorions durch die starken Adsorptive andererseits. Der letztere, wahrscheinlich überwiegende Vorgang ist eine Art doppelter Umsetzung, z. B.

freies Kaliumpikrat + adsorbierte Salzsäure
= freies Kaliumchlorid + adsorbierte Pikrinsäure.

D. h. das Pikration findet in der Oberfläche adsorbiertes Chlorion vor, setzt sich selbst dort fest und schickt dieses in die Lösung. Die Salzsäure in der Oberfläche übt weiter eine Massenwirkung aus dergestalt,

dass der potentialbildende Überschuss an Pikration in der Oberfläche um so geringer wird, je grösser die Menge der Salzsäure daselbst ist.

Wie sich dies auch im einzelnen verhalten möge, jedenfalls entspricht das ganze Bild des Einflusses des Zusatz-Elektrolyten auf den Potentialsprung durchaus einer zugrunde liegenden Ionenadsorption.

Eigentümlich ist der Einfluss von Kaliumhydroxyd auf Natriumpikrat:

$$— N.E. \mid x\,KOH \mid A \mid \frac{n}{100} \text{ Natriumpikrat in } x\,KOH \mid N.E.$$

$x =$	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{1000}$
$\pi =$	36·4	61·6	40·0
	40·0	64·0	48·0

Die Übereinstimmung der auf paarweise gleiche Ketten bezüglichen Werte ist wegen einer näher nicht untersuchten Veränderlichkeit nur mässig; es tritt aber offenbar ein Maximum hervor für gleiche Konzentration beider Salze. Dies zeigt, dass der gemessene Potentialsprung die Summe der vom Hydroxylion hervorgebrachten Wirkung und derjenigen Wirkung ist, die das Pikration bei Gegenwart eines zweiten Salzes hervorbringt.

6. Ähnliche Ketten, wie die beschriebenen, sind von R. Beutner[1]) mit vielfältigen Abänderungen untersucht worden. Seine Angaben stimmen mit unseren Befunden im allgemeinen überein. Sie bestätigen namentlich, dass die stark adsorbierbaren Kationen, wenn sie in der wässerigen Phase enthalten sind, ausschliesslich positive, die stark adsorbierbaren Anionen entsprechend negative Effekte liefern. Auch der Konzentrationseinfluss seiner Ketten, z. B. mit[2]):

Rhodankalium | Acetophenon
Rhodankalium | Guajacol
Trimethylaminhydrochlorid | Guajacol

ist dem von uns bei Pikraten und Stychninsalzen gefundenen durchaus ähnlich. Nur muss beachtet werden, die angezogenen Messungen Beutners den kombinierten Einfluss steigender Konzentration des Adsorptivs und fallender der Zusatzelektrolyten enthalten. Andere Ketten, z. B. mit der Grenze[3]):

Toluidin | $x\,KSCN$

---

[1]) Hauptabhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 385—408 (1914).
[2]) Ebenda, S. 399—402.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 473 (1913).



ergeben den kombinierten Einfluss des Toluidinions und Rhodanions, wobei ersteres grundsätzlich auf beiden Seiten der Phasengrenze zur Wirkung kommt, an ganz frischen Grenzen allenfalls überwiegend auf der nichtwässerigen Seite (und dann also mit umgekehrtem Vorzeichen). Wieder andere Ketten, z. B.[1]):

$$-\text{N. E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \text{Salicylaldehyd} \mid x\,Na\text{-Salicylat} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \text{N. E.}$$

geben die Konzentrationsfunktion des Natriumsalicylates, vermehrt um einen für die Messungen merklich konstanten, aber unbekannten Betrag, der vom Potentialsprung

$$\frac{n}{10} KCl \mid \text{Salicylaldehyd}$$

herrührt.

Die in Beutners ersten Versuchen an den Grenzen[2]):

$$\frac{n}{10} KCl \left| \begin{matrix} \text{Salicylaldehyd,} \\ \text{gesättigt an Salicylsäure} \end{matrix} \right| x\,KCl$$

angetroffenen und von der Konzentration des Chlorkaliums abhängig gefundenen Potentialdifferenzen dürfen nicht diesem selbst zugeschrieben werden, sondern hängen in Wahrheit von der, in die wässerige Lösung hineindiffundierenden, Salicylsäure ab. In Ziffer 5 wurde dargetan, dass und wie der betreffende Potentialsprung von der Konzentration des Zusatzelektrolyten beeinflusst wird. Viele Versuche bei Beutner sind durch die Wirkung dieses Einflusses zu deuten; unter anderen sei auf die an der Kette[3]):

$$\text{N. E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \begin{matrix} \text{Ölsäure} \\ \text{in Amylalkohol} \end{matrix} \left| x\,KCl \right| \text{N. E.}$$

gemessenen E. K. hingewiesen. Dafür aber, dass die Alkalichloride für sich allein solche Potentialdifferenzen nicht entwickeln, verweisen wir auf unsere Versuche mit Chlornatrium—Chlorkalium unter Ziffer 2 am Ende. Ebenso können wir auf einen Versuch von J. Loeb und R. Beutner[4]) verweisen mit der Kette:

$$\text{N. E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \text{Amylalkohol (rein)} \mid x\,KCl \mid \text{N. E.},$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 329 (1913).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 325 (1913) und Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 389 (1914).

[3]) Jacques Loeb und R. Beutner, Biochem. Zeitschr. **51**, 295 (1913).

[4]) Ebenda, S. 296.

die fast keine Spannung erzeugte. Übrigens erhielt Beutner auch mit einer Kette[1]):

$$\text{N. E.} \mid \frac{n}{10} KCl \mid o\text{-Kresol} \mid \frac{n}{1000} KCl \mid \text{N. E.}$$

keine Spannung, weil hier die Adsorptive fehlen. Salicylaldehyd an Stelle von Kresol ergibt eine solche ohne weiteres nur, weil in demselben stets etwas Salicylsäure enthalten zu sein pflegt.

Die von ihm gemessenen Potentialdifferenzen hält Beutner[2]) für diejenigen, die zum Verteilungsgleichgewicht eines Salzes zwischen zwei Medien gehören. Wir glauben, dass diese Auffassung vor der Gesamtheit der von uns beigebrachten experimentellen Tatsachen nicht bestehen kann. Aber auch die theoretische Darlegung Beutners, durch die bewiesen werden soll, dass gerade die Kationen einen positiven, und die Anionen einen negativen Effekt verursachen, müssen wir beanstanden.

Nach Beutner hat man in einer Kette von der beispielsweisen Zusammensetzung:

$$+ \text{N. E.} \mid KCNS \text{ in Wasser} \mid \underset{\pi_{KCNS}}{} \text{Öl} \mid \underset{\pi_{NaCl}}{} NaCl \text{ in Wasser} \mid \text{N. E.}$$

zwei zum Verteilungsgleichgewicht gehörige Potentialsprünge π_{KCNS} und π_{NaCl}. Die E. K. der Kette ist gleich dem Unterschiede $\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl}$. Jeder der beiden Einzelpotentialsprünge ist durch eine Kette definiert von der Gestalt:

$$\text{Kalium} \underset{\pi_1}{\mid} KCNS \text{ in Wasser} \underset{\pi_{KCNS}}{\mid} KCNS \text{ in Öl} \underset{\pi_2}{\mid} \text{Kalium}$$

Da $$(\pi_1 - \pi_2) + \pi_{KCNS} = \text{Null sein muss,}$$

und: $$\pi_1 = \varepsilon_1 + \frac{RT}{F} \ln (C_{K^\cdot})_{\text{Wasser}}$$

$$\pi_2 = \varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln (C_{K^\cdot})_{\text{Öl}}$$

zu setzen ist, so folgt:

$$-\pi_3 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_K + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C_{K^\cdot})_{\text{Wasser}}}{(C_{K^\cdot})_{\text{Öl}}} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_K + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha\, C_{KCNS,\,\text{Wasser}}}{\alpha'\, C_{KCNS,\,\text{Öl}}},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 392 (1914). — Vgl. auch die entsprechenden Ketten mit lecithinhaltigem und reinem Guajacol bei Loeb und Beutner [Biochem. Zeitschr. **51**, 291 (1913)], in denen offenbar das käufliche Lecithin die adsorbierbaren und wasserlöslichen Ionen liefert, während mit reinem Guajacol fast keine E. K. entsteht.

[2]) Zusammenfassende Berichte in Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**, 401 (1913) und in Neuburgers Elektrochem. Zeitschr. **22**, 177 (1915).

wenn α und α' die Dissociationsgrade und C_{KCNS} die analytischen Konzentrationen des Rhodankaliums in Wasser und Öl beim Verteilungsgleichgewicht bedeuten.

Ebenso folgt für π_{NaCl}:

$$-\pi_{NaCl} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_{Na} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha C_{NaCl,\,\text{Wasser}}}{\alpha' C_{NaCl,\,\text{Öl}}}$$

(α und α' sind die Dissociationsgrade von $NaCl$ in Wasser und Öl).

Somit entsteht, wenn $\alpha C_{KCNS,\,\text{Wasser}} = \alpha C_{NaCl,\,\text{Wasser}}$ gemacht wird:

$$\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_{Na} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_{K} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha' C_{KCNS,\,\text{Öl}}}{\alpha' C_{NaCl,\,\text{Öl}}}.$$

Indem Beutner den Unterschied der Differenzen der Normalpotentiale später[1]) vernachlässigt, findet er schliesslich:

$$\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha' C_{KCNS,\,\text{Öl}}}{\alpha' C_{NaCl,\,\text{Öl}}}.$$

Ist die Öllöslichkeit von $KCNS$ gross gegen diejenige von $NaCl$, so wird offenbar dieser Ausdruck positiv sein. Beutner meint nun, dass immer, wenn eine erhebliche E. K. entsteht, die Öllöslichkeit des betreffenden Salzes, sei es nun Rhodankalium, Anilinhydrat, Natriumoleat, Salicylsäure oder was immer, gross sei gegen diejenige des auf der Gegenseite befindlichen Chlornatriums oder Chlorkaliums. Dann musste man offenbar für diese sämtlichen Stoffe, einerlei, wie ihre Anionen und Kationen beschaffen sind, einen positiven, d. h. einen Effekt gleichen Sinnes erwarten. Statt dessen kommt Beutner durch eine, uns völlig unzulässig erscheinende, Vertauschung der dreiphasigen Ketten mit Konzentrationsketten in nichtwässeriger Phase, die im Original nachgesehen werden möge[2]), zu dem merkwürdigen Ergebnis, dass die Anionen und Kationen der in der Ölphase leicht löslichen Salze das Vorzeichen der E. K. der dreiphasigen Ketten gerade so bestimmen müssten, wie es experimentell gefunden wird.

Allein von aller Rechnung abgesehen, ist es wahrscheinlich schon physikalisch ausgeschlossen, die E. K. der dreiphasigen Ketten aus dem Potentialsprung des Verteilungsgleichgewichtes abzuleiten, weil dieser nämlich vermutlich gar nicht existiert. Wir haben darauf schon unter Ziffer 3 hingewiesen.

Schreiben wir nochmals für die Kette:

---

[1]) Elektrochemische Zeitschr. 22, 179 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 395 (1914); Elektrochem. Zeitschr. 22, 181 (1915).

$$M \left| \begin{matrix} MZ \\ \text{Phase I} \end{matrix} \right| \begin{matrix} MZ \\ \text{Phase II} \end{matrix} \left| M \right.$$
$$\pi_1 \qquad \pi_3 \qquad \pi_2$$

wo M ein Metall und MZ ein Salz von M bedeutet, das in den Phasen I und II im Verteilungsgleichgewicht vorliegt, die thermodynamisch notwendige Bedingung hin:

$$\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 = 0$$

oder: $$\left[\varepsilon_1 + \frac{RT}{F} \ln (C_{M^\cdot})_{\text{I}}\right] - \left[\varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln (C_{M^\cdot})_{\text{II}}\right] = -\pi_3$$

oder: $$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} = -\pi_3,$$

wo C_1 und C_2 die analytischen Konzentrationen von MZ in I und II und α_1 und α_2 ihre Dissociationsgrade bedeuten. Ist $\pi_3 = 0$, so heisst dies, dass $\pi_1 = \pi_2$ ist und dass der Unterschied der Normalpotentiale $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ aus den beim Verteilungsgleichgewicht vorhandenen Ionenkonzentrationen berechenbar ist.

Bisher lag die experimentelle Begründung dafür, dass $\pi_3 = 0$ ist, in dem Befunde von Walden[1]), dass die Ionenkonzentration gesättigter (also im Verteilungsgleichgewicht befindlicher) Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln sich verhalten wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten (D_1 und D_2) der Medien. Die Beziehung:

$$\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^3 = \frac{(C_{M^\cdot})_{\text{I}}}{(C_{M^\cdot})_{\text{II}}}$$

ist aber eine hinreichende Bedingung für das Nullwerden von π_3[2]).

Ganz neuerdings hat man nun eine Bestätigung für $\pi_3 = 0$ erhalten durch den Nachweis, dass für gesättigte Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln $\pi_1 = \pi_2$ ist. Indem E. Newbery[3]) mit gesättigten wässerigen und alkoholischen Lösungen von Chlornatrium und Chlorammonium Lippmannsche Elektrokapillarkurven aufnahm, fand er, dass die absoluten Potentialsprünge am Quecksilber in entsprechenden gesättigten Lösungen einander gleich sind. Wenn es erlaubt ist, was zu prüfen sein wird, dieses Ergebnis auszudehnen auf nichtmischbare Salzlösungen, die im Verteilungsgleichgewicht stehen, so wäre damit das Bestehen der Beziehung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2 C_2}{\alpha_1 C_1}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 707 (1906).
[2]) Vgl. E. Baur, Zeitschr. f. Elektochemie **11**, 936 (1905); **12**, **725** (1906).
[3]) Journ Chem. Soc. London **107**, 852, 1520 (1915).

auch unabhängig von der Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten erwiesen.

Zusammenfassung.

Es werden Voltasche Ketten gemessen, die eine nichtwässerige, flüssige Phase zwischen zwei gleichen wässerigen Phasen enthalten. Zu der einen der letzteren werden Pikrate oder Strychninsalze zugesetzt, wodurch E. K. geweckt werden, deren Verhalten in bezug auf mehrere Variable, wie Zeit, Mengenverhältnis und Zusätze, untersucht werden. Das gesamte Verhalten charakterisiert die fraglichen Potentialdifferenzen als Ionen-Adsorptions-Potentiale.

Zürich, Physik.-chem. Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule;
August 1916.

Nachschrift. Die geplante weitere Ausdehnung dieser Untersuchung ist durch den beklagenswerten, plötzlichen Tod meines Schülers S. Kronmann unterbrochen worden. Ergänzende Mitteilungen müssen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. E. Baur.

Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. II[1]).

Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombernsteinsäure, α-Bromisobuttersäure, β-Brombuttersäure und α-Brompropionsäure.

Von

E. Höst Madsen.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

(Eingegangen am 19. 5. 16.)

I. Theoretisches.

In früheren Arbeiten[2]) habe ich die Einwirkung von methylalkoholischen Alkalien auf einige bromsubstituierte Säuren untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von wasserfreiem Natriummethylat auf monobrombernsteinsaures Natrium sich Methoxybernsteinsäure und etwas Fumarsäure bildet; ein Zusatz von ganz wenig Wasser zum Reaktionsgemisch bewirkt aber, dass die Methoxylwirkung fast völlig zurückgedrängt wird, und es bildet sich Apfelsäure[3]); in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O in 0·1-mol. Lösung findet man im Reaktionsprodukt nur 3% Methoxysäure. Die mittels Titrierung des Alkaliüberschusses berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten in wasserfreien und wasserhaltigen Lösungen sind auch sehr verschieden; in Lösungen, die bzw. 0, 1 und 3 Äquiv. H_2O enthalten, verhalten die Konstante sich wie 1 : 2 : 4.

Bei Bromessigsäure und α-Brompropionsäure haben dagegen so kleine Wassermengen keinen Einfluss, weder auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Es ist also scheinbar ein Zusammenhang zwischen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit und Änderungen der Art der Reaktionsprodukte.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 537 (1914).

[2]) Kritiske Studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser. Kjöbenhavn 1912, S. 92; Journ. Chem. Soc **103**, 965 (1913).

[3]) Vgl. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 133 (1896); **30**, 2795 u. 3146 (1897); **32**, 1833 (1899).

Die bei Brombernsteinsäure nach der Formel für bimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten sinken im Laufe der Reaktion. Dieser und andere Umstände führten mich zu der Annahme, dass ein Zwischenprodukt gebildet wird, das mit messbarer Geschwindigkeit weiter reagiert, und zwar viel schneller mit Wasser als mit der wasserfreien Lösung[1]).

Fast gleichzeitig wurde aber durch die bahnbrechenden Arbeiten von Senter[2]) und Holmberg[3]) der experimentelle Beweis erbracht für die Bildung von unbeständigen Zwischenprodukten bei Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. Die genannten Verfasser haben beide durch gleichzeitige Titrierungen mit Säure (bzw. Alkali) und Silberlösung gefunden, dass bei einigen Reaktionen dieser Art die Säurebildung und die Bromidbildung nicht gleich schnell vor sich gehen, wie nach dem Schema:

$$RBrCOONa + NaOH = ROHCOONa + NaBr$$

zu erwarten sei, sondern die Bromidbildung verläuft etwas schneller als die Säurebildung. Senter denkt sich, dass esterartige Zwischenprodukte entstehen, z. B. in konzentrierter Lösung:

$$CH_2BrCOONa + CH_2BrCOONa = CH_2BrCOO\,.\,CH_2COONa + NaBr.$$

Holmberg, der die Reaktion mit Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung untersucht hat, meint, dass als Zwischenprodukt ein Lacton entsteht:

$$'OOC\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,COO' = 'OOC\,.\,\overline{CH\,.\,CH_2\,.\,COO} + Br'.$$

In beiden Fällen findet bei der Entstehung des Zwischenprodukts eine Bromidbildung, aber erst bei der Zersetzung desselben eine Vermehrung der Säuremenge statt.

Senters Theorie fordert eine bimolekulare Reaktion, Holmbergs eine monomolekulare, und die experimentellen Untersuchungen der beiden Autoren ergaben Resultate in Übereinstimmung hiermit[4]). Möglich ist

[1]) Kritiske Studier, S. 123 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2318 (1912); Senter u. Bulle, Journ. Chem. Soc. **101**, 2528 (1912); Senter u. Ward, ebenda **101**, 2534 (1912); Senter u. Wood, ebenda **107**, 1075 (1915).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1713 u. 2997 (1912); Journ. f. prakt. Chemie **88**, 553 (1913).

[4]) Johansson fand (in Holmbergs Laboratorium) bei der Einwirkung von 1 Äquiv. *NaOH* auf brombernsteinsaures Natrium eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung, indem die Laktonbildung monomolekular, die Fumarsäurebildung bimolekular ist [Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 573 (1913)].

es dann, dass in so verschiedenen Fällen, wie die von Senter und von Holmberg untersuchten, Zwischenprodukte von ganz verschiedener Art entstehen können.

Ich habe jetzt die Brombernsteinsäure einer erneuten Untersuchung unter Anwendung der Silbertitrierungsmethode unterworfen und dabei eine Bestätigung meiner früher gemachten Annahme gefunden. Es bildet sich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf brombernsteinsaures Natrium ein Zwischenprodukt, dessen Art nicht näher untersucht wurde. Dieses Zwischenprodukt bildet sich gleich schnell in wasserfreier Lösung und in solchen, die 1—3 Äquiv. H_2O enthalten. Es ist sehr beständig in wasserfreier Lösung, so dass bis 76 % der angewandten Menge Brombernsteinsäure als Zwischenprodukt in der Lösung aufgefunden werden konnte[1]). Mit Wasser reagiert es viel schneller als mit Methylalkohol. In Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O wird dann die Hauptmenge des Zwischenproduktes in Apfelsäure überführt, und es entstehen nur wenige Prozent Methoxybernsteinsäure.

Worauf beruht nun die Eigenschaft der Brombernsteinsäure, mit so winzigen Wassermengen in methylalkoholischer Lösung zu reagieren?

Um diese Frage zu lösen, war es notwendig andere Säuren aufzufinden, die dieselbe Eigenschaft besitzen. Man findet in der Literatur einige Beobachtungen über Hydroxydwirkung bei Einwirkung von alkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf bromsubstituierte Säuren, nämlich bei Bromisobernsteinsäure[2]) und α-Monobromisobuttersäure[3]), wo bzw. Oxyisobernsteinsäure und α-Oxyisobuttersäure als Bestandteil der Reaktionsprodukte gefunden wurden.

Die Bromisobernsteinsäure liess sich leider nicht für meine Versuche verwenden, indem das normale Natriumsalz unlöslich in Methylalkohol ist.

Bei α-Bromisobuttersäure wurden die Verhältnisse genau untersucht. In den Konzentrationen, mit welchen ich arbeitete, konnte eine Hydroxydwirkung wie die von Bischoff beobachtete nicht wahrgenommen werden. Sowohl in wasserfreier Lösung als auch in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O bilden sich nahezu die theoretischen Mengen Methoxysäure.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht sehr verschieden, doch ist eine geringe Steigung der Geschwindigkeit bei Wasserzusatz deutlich wahrnehmbar.

---

1) Vgl. Tabelle 3, S. 107.

2) Tanatar, Lieb. Ann. 273, 40 (1893).

3) Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1041 (1891).



Die Reaktion ist bei hinreichender Verdünnung von erster Ordnung, indem die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Säurekonzentration und der OCH_3'-Konzentration ist. In konzentrierter Lösung kann das Salz auch mit den OCH_3'-Ionen reagieren, so dass eine Reaktion von zweiter Ordnung neben derjenigen von erster Ordnung verläuft. Dieses wurde bei der Behandlung von einer 0·1-mol. Salzlösung mit einem Überschuss von 3 Äquiv. $NaOCH_3$ gefunden.

Br-i-buttersaures Natrium	$NaOCH_3$		k_1
0·1	0·1	wasserfrei	0·0153
0·1	0·1	3 Äquiv. H_2O	0·0168
0·1	0·3	wasserfrei	0·0191[1])
0·05	0·05	„	0·0161
0·05	0·15	„	0·0166

Die Messungen wurden durch Ermittlung des Alkaliüberschusses ausgeführt. Wenigstens in den Fällen, wo eine regelmässige Reaktion von erster Ordnung stattfindet, ist es höchst wahrscheinlich, dass die Bromidbildung und Säurebildung gleich schnell verlaufen. Experimentell konnte es nicht festgestellt werden, weil die Bromisobuttersäure fast momentan mit Silbernitrat reagiert, so dass eine Titrierung mit Silberlösung unmöglich ist.

Auch hier lagen die Verhältnisse also anders als bei der Brombernsteinsäure. Diese unterscheidet sich aber von den übrigen untersuchten Säuren dadurch, dass das Bromatom in β-Stellung zu einer Carboxylgruppe steht, und der Gedanke lag nahe, dass die besonderen Reaktionsverhältnisse bei dieser Säure auf der β-Stellung des Bromatoms beruhen. Um dieses zu prüfen, wurden noch zwei andere β-bromsubstituierte Säuren dargestellt, nämlich β-Brombuttersäure und β-Brompropionsäure.

Bei diesen beiden Verbindungen wurde die Bildung eines Zwischenproduktes festgestellt, indem die Bromidbildung schneller als die Säurebildung verläuft. Die β-Brombuttersäure zeigt ähnliche kinetische Verhältnisse wie die Monobrombernsteinsäure. Das Zwischenprodukt bildet sich gleich schnell in wasserfreier Lösung und in Gegenwart von 3 Äquiv. Wasser; es zersetzt sich aber langsamer in der wasserfreien als in der wasserhaltigen Lösung, doch ist der Unterschied hier nicht so gross wie bei der Brombernsteinsäure.

---

[1]) k_1 sinkt im Laufe der Reaktion.

	Reaktionszeit	Bromidbildung[1]	Säurebildung[1]
Lösung wasserfrei	ca. 4 St.	93 %	49 %
„ enth. 3 Äquiv. H_2O	ca. 4 St.	93 %	60 %

Die Reaktionskonstanten wurden nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung berechnet. Die bei Silbertitrierung gefundenen Werte sinken ein wenig im Laufe der Reaktion; die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch nicht unabhängig von der Konzentration und von der Natriummethylatmenge. Diese beiden Umstände zeigen, dass hier eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung vorliegt. Bei einem Überschuss von 1 Äquiv. $NaOCH_3$ ist die Reaktion erster Ordnung die überwiegende, wie aus den für verschiedene Konzentrationen zur halben Zersetzung erforderlichen Zeiten ersichtlich ist. Diese Zeit ist bei monomolekularen Reaktionen unabhängig von der Konzentration, dagegen umgekehrt proportional mit derselben bei bimolekularen. Bei β-Brombuttersäure sind diese Zeiten bei 0·05 und 0·1-mol. Lösungen bzw. 77 und 57 Minuten. Das Verhältnis $^{77}/_{57} = 1{\cdot}35$ zeigt, dass die Reaktion erster Ordnung die vorherrschende ist, indem diese das Verhältnis 1, diejenige zweiter Ordnung das Verhältnis 2 fordert.

In Analogie mit den Verhältnissen bei Monobrombernsteinsäure konnte man erwarten, in den Reaktionsprodukten eine reichliche Menge Methoxysäure zu finden. Dies ist jedoch nicht der Fall; selbst in wasserfreier Lösung wurden nur ca. 2 % der theoretischen Menge gefunden. Vielleicht bildet sich fast nur Crotonsäure bei der Reaktion; doch sind die β-Buttersäurederivate so unbeständig, dass es immerhin möglich ist, dass sich β-Methoxybuttersäure primär bildet, die dann in Crotonsäure und Methylalkohol zerfällt.

Die Versuche mit β-Brompropionsäure und anderen Säuren werden jetzt fortgesetzt.

Wie oben erwähnt[2], habe ich in früheren Arbeiten die kinetischen Verhältnisse bei der Einwirkung von methylalkoholischen Alkalien auf Bromessigsäure und α-Brompropionsäure untersucht. Bei Bromessigsäure, die nur in einer Konzentration untersucht wurde, fand ich, wie zu erwarten[3], eine regelmässig verlaufende Reaktion zweiter Ordnung, bei α-Brompropionsäure, wo die Reaktion mit äquivalenten Mengen in verschiedenen Konzentrationen untersucht wurde, kam ich zu dem Schluss, dass eine Reaktion erster Ordnung vorlag.

---

[1]) In Prozenten der theoretischen Menge angegeben.
[2]) Vgl. S. 98.
[3]) van 't Hoff, Etudes de dyn. chim., S. 18, 1884.



Senter, der früher die Reaktionen dieser beiden Säuren in wässeriger Lösung studiert hat[1]), hat nun gleichfalls ihr Verhalten in methylalkoholischer Lösung untersucht[2]). Bei Bromessigsäure fand er, dass die in verschiedenen Konzentrationen ermittelten Reaktionskonstanten genau wie in wässeriger Lösung[3]) in geringem Grade mit steigender Konzentration und mit steigendem Überschuss von Natriummethylat wachsen. Worauf dieses Verhältnis beruht, wissen wir noch nicht; Senter nennt die Möglichkeit, dass es auf einer verschiedenen Ionisation des Natriummethylats beruht; jedenfalls hält er aus diesem Grunde die Reaktion für pseudobimolekular. Diese Auffassung kann ich aber nicht teilen, ich meine vielmehr, dass die Reaktion in jeder einzelnen Konzentration eine rein bimolekulare ist. Und gerade in Übereinstimmung mit Senters Anschauungen lässt sich eine befriedigende Erklärung der Sache finden. Wenn nämlich seine Anschauung richtig ist, dass bei Bromessigsäure das undissociierte Salz schneller reagiert als das Anion[4]), muss mit steigender Konzentration der Lösung die relative Menge von undissociiertem Salz zunehmen und die Reaktionsgeschwindigkeit somit wachsen.

Eine sehr interessante Erklärung dieser und ähnlicher Phänomene gibt übrigens Holmberg[5]) in seiner öfters diskutierten Kationtheorie.

Bei α-Brompropionsäure hat Senter die Einwirkung von verschiedenen Natriummethylatmengen auf das Natriumsalz studiert und gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Natriummethylatkonzentration zunimmt. Er schliesst daraus, dass eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung vorliegt, indem sowohl Natriummethylat als auch Methylalkohol mit dem Salz reagieren[6]).

Ich habe eine erneute Untersuchung der Frage unternommen, um die Art der Reaktion bei verschiedenen Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen festzustellen. Ich fand, dass bei Verwendung eines Überschusses von 3 Äquiv. Natriummethylat k_2[7]) im Laufe des einzelnen Prozesses konstant ist und nur wenig von Konzentrationsänderungen

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907); **95**, 1827 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 511 (1910); Journ. Chem. Soc. **99**, 1049 (1911); **101**, 2528 u. 2534 (1912).

[2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1070 (1915).

[3]) van 't Hoff, loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147; **80**, 573; **84**, 451 (1912—13).

[6]) Senter sagt, dass ich die Geschwindigkeit unabhängig von der Natriummethylatkonzentration gefunden habe. Dies beruht auf einem Missverständnis, weil ich früher nur mit äquivalenten Mengen gearbeitet habe.

[7]) k_1 und k_2 sind die Konstanten bzw. für Reaktionen erster und zweiter Ordnung.

beeinflusst wird, so dass hier, wie es auch aus Senters Zahlen hervorgeht, im wesentlichen eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegen muss. Doch ist die Reaktion erster Ordnung nicht gänzlich aufgehoben, wie die kleine Steigung von k_2 mit abnehmender Konzentration zeigt.

Senter hat nicht die Wirkung von Konzentrationsänderungen bei äquivalenten Mengen von Salz und Natriummethylat studiert; er untersucht nur einen Fall mit äquivalenten Mengen und berechnet hier die Konstante nach der Formel für Reaktionen zweiter Ordnung. Hier zeigen aber meine früheren Versuche[1]): 1. dass k_1 im Laufe der Reaktion nahezu konstant ist und nur eine geringe Neigung zum Sinken hat; 2. dass k_1 wohl nicht ganz unabhängig von der Konzentration ist, aber nur wenig mit steigender Konzentration zunimmt; 3. dass die Zeiten der halben Zersetzung (vgl. oben) für 0·05- und 0·1-mol. Lösungen sich wie $\frac{233}{199} = \frac{1{\cdot}17}{1}$ verhalten.

Diese Tatsachen zeigen, dass die Reaktionen mit äquivalenten Mengen überwiegend von erster Ordnung sind, dass aber nebenbei eine geringe Reaktion von zweiter Ordnung durch Einwirkung von Natriummethylat stattfindet.

In guter Übereinstimmung hiermit ergibt es sich aus Senters Versuchen, dass bei den Reaktionen des Natriumsalzes mit Methylalkohol und mit einem Überschuss von 1 Äquiv. Natriummethylat die Reaktionsgeschwindigkeiten nur wenig verschieden sind. Bei Umrechnung seiner Zahlen[2]) erhält man:

$$0{\cdot}1\text{-mol. } Na\text{-Salz} + 1 \text{ Äquiv. } CH_3ONa\colon \quad k_1 = 0{\cdot}00075,$$
$$0{\cdot}1\text{-mol. } Na\text{-Salz} + CH_3OH\colon \quad k_1 = 0{\cdot}00067.$$

Der Reaktionsmechanismus bei α-Brompropionsäure ist also ganz verschieden bei einem Überschuss von 1 und bei einem solchen von 3 Äquiv. Natriummethylat. Etwas ähnliches hat Holmberg[3]) bei α-Brombuttersäure in wässeriger Lösung gefunden.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von Senter und von mir erhaltenen Resultate.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Senter berechnet die erste Reaktion nach der Formel für bimolekulare Reaktionen; bei der zweiten, wo die Bromidbildung schneller als die Säurebildung verläuft, benutzt er die Alkalititrierung bei der Berechnung; weil es aber die Reaktion der Brompropionsäure selbst ist, die in dieser Verbindung interessiert, habe ich die Konstante nach der Silbertitrierung berechnet.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 593 (1912).



α-brompropionsaures Natrium	$NaOCH_3$	Senter [1] k_2	Höst Madsen k_2	Höst Madsen k_1
0·1-mol.	0·3-norm.	0·0054	0·022	
0·1 „	0·1 „	0·0074	(0·014)	0·0036
0·05 „	0·35 „	0·0054		
0·05 „	0·15 „	0·0060	0·025	
0·05 „	0·1 „	0·0074		
0·05 „	0·05 „		(0·064)	0·0028

Meine Versuche sind bei 64·0°, Senters bei 52·4° ausgeführt. Die Zahlen in Paranthesen sind nur berechnet, um einen Vergleich mit der Senterschen Reihe zu erleichtern.

II. Experimentelles.

Die Darstellung von wasserfreiem Methylalkohol, Monobrombernsteinsäure und α-Brompropionsäure ist früher beschrieben[2]). Von der erstgenannten Säure wurde das durch Extraktion der wässerigen Lösung mit Äther gereinigte Präparat benutzt; 1 Säureäquiv. = 98·9 (ber. 98·5). Die α-Brompropionsäure war kristallisiert und hatte das Säureäquiv. 153·3 (ber. 153·0).

α-Bromisobernsteinsäure wurde aus Isosuccinamid dargestellt[3]). Diese Verbindung wurde mit Natronlauge gekocht, die Isobernsteinsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht, mit Äther ausgeschüttelt, nach Verdunsten des Äthers aus Äther-Benzolmischung umkristallisiert und in ätherischer Lösung bromiert. 1 Säureäquiv. des Rohproduktes = 99·4 (ber. 98·5).

α-Bromisobuttersäure wurde durch Reinigung des Kahlbaumschen Präparates erhalten. Dieses bestand aus farblosen Kristallen mit einer gelblichen Flüssigkeit gemischt. 50 g wurden zentrifugiert; der kristallinische Teil, 35 g, wurde mit 4 g Benzol auf dem Wasserbade geschmolzen und nach Auskristallisation zentrifugiert. Aus der Mutterlauge wurden mehrere Kristalle gewonnen. Ausbeute 28 g. Schmelzp. 49°. 1 Säureäquiv. = 166·8 (ber. 167·0)[4]).

β-Brombuttersäure wurde aus Crotonsäure durch Behandlung mit

[1]) Die von Senter berechneten Werte sind mit dem Faktor $2 . 10^3$ multipliziert worden, um meiner Berechnungsart zu entsprechen.

[2]) Kritiske Studier. S. 126 und Journ. Chem. Soc. **103**, 967 (1913).

[3]) Meyer u. Bock, Lieb. Ann. **347**, 98 (1906).

[4]) Während die anderen Säuren mit Barytlösung titriert wurden, wurde bei α-Bromisobuttersäure 0·1-norm. Natriumäthylatlösung verwendet, weil diese Säure so schnell mit Baryt reagiert, dass eine Titrierung unmöglich ist.

trockenem Bromwasserstoffgas[1]) erhalten. Das entstandene Öl kristallisierte nach Abkühlung und Impfung. Die Kristalle wurden zentrifugiert, mit Benzol gewaschen und wiederholt aus wenig Benzol umkristallisiert (1 ccm Benzol für 15 g Substanz). Schmelzp. 19·6—20·00°. 1 Säureäquiv. = 167·0 (ber. 167·0).

Die Ausführung der Versuche war dieselbe wie früher. Das Lösungsmittel war wasserfreier Methylalkohol. Bei den kinetischen Versuchen wurde der Alkaliüberschuss mit 0·1-norm. Salpetersäure titriert, die Lösung wurde mit einem Tropfen 0·1-norm. Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht, mit kohlensäurehaltigem Wasser entfärbt, mit 3 Tropfen einer 10%igen Kaliumchromatlösung versetzt und mit 0·1-norm. Silbernitratlösung zur Ermittlung des Bromidgehalts titriert[2]). Die Resultate sind in den bzw. mit *Alk* und *Ag* bezeichneten Kolonnen aufgeführt, wo $b \div x_2'$ die $NaOCH_3$-Konzentration, $a \div x_1$ die Konzentration von bromsubstituierter Säure bedeuten. Anf. in den Tabellen mit gleichzeitiger Alkali- und Silbertitrierung bedeutet den Anfangstiter gleich nach der Mischung der Lösungen; die Zahlen sind zum Vergleich in den Kolonnen von $a \div x_1$ und $b \div x_2$ mitaufgeführt. Als Basis ($t = 0$) wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 10 Minuten Aufenthalt im Thermostat benutzt. t ist in Minuten angegeben. k_1 und k_2 sind die Konstanten für Reaktionen bzw. erster und zweiter Ordnung. Bei der Berechnung von k_2 ist eine Korrektion für die Konzentrationsänderung beim Erwärmen eingeführt; diese Korrektion beträgt für Versuche bei 64° 0·9395. Überall wo Silbertitrierungen ausgeführt sind, wurden diese als Grundlage der Konstantenberechnung benutzt.

Monobrombernsteinsäure.

Tabelle 1.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei).

Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 25·8°.

t	$150(b \div x_2)$ *Alk*	$150(a \div x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	14·91	14·60 (15·00)	
0	14·76	13·98	
46½	14·51	12·42	0·00255
114	14·22	10·40	0·00260
177	13·94	8·85	0·00258
401	13·21	5·67	0·00225

[1]) Brulé, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 5, 1019 (1909).

[2]) Methode von Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1713 (1912).

Tabelle 2.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O.
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 25·8°.

t	$150\,(b - x_2)\,Alk$	$150\,(a \div x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	15·41	14·55 (15·00)	
0	15·23	13·95	
44	14·94	12·45	0·00259
120	14·41	10·20	0·00261
217	13·91	8·15	0·00248
373	—	6·05	2·00224

Der Anfangstiter mit Silberlösung zeigt, wie fortgeschritten die Bromidbildung bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen (3—5) Minuten ist; die Zahl in Parenthesen gibt den wirklichen Anfangswert.

Meine früheren Versuche waren bei 64·0° ausgeführt. Die Bromidbildung verläuft bei dieser Temperatur zu schnell, um eine kinetische Berechnung zu erlauben; die folgenden Versuche zeigen, dass auch hier die Bromidbildung gleich schnell in wasserfreier und wasserhaltiger Lösung vor sich geht.

Tabelle 3.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei).
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 64·7°.

t	$150\,(b \div x_2)\,Alk$	$150\,(a - x_1)\,Ag$
Anf.	15·16	14·35 (15·00)
0	13·54	3·60
14	13·02	1·58
34	12·53	1·05

Tabelle 4.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O.
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 64·7°.

t	$150\,(b - x_2)\,Alk$	$150\,(a - x_1)\,Ag$
Anf.	14·86	14·55 (15·00)
0	12·40	3·30
14	10·53	1·73
34	8·70	1·20

Der Unterschied zwischen der Alkalititrierung in wasserfreier und wasserhaltiger Lösung ist wohl in den zwei ersten Tabellen erkennbar, tritt aber viel deutlicher hervor bei den weiter fortgeschrittenen Reaktionen in Tabelle 3 und 4.

α-Bromisobuttersäure.

Die Versuche wurden alle bei 44·3—44·4° ausgeführt. Die Messungen sind alkalimetrisch.

Tabelle 5.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a - x)$	k_1
0	17·08	
26	11·40	0·0156
55	7·41	0·0152
96	4·05	0·0150
147	1·80	0·0153
	Im Mittel	0·0153

Tabelle 6.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O. Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a - x)$	k_1
0	16·82	
21	11·77	0·0170
48	7·57	0·0166
95	3·46	0·0167
$120^1/_2$	2·19	0·0169
	Im Mittel	0·0168

Tabelle 7.

0·1-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 10 ccm.

t	$100\,(b - x)$	$100\,(a - x)$	k_1
0	28·30	8·43	
26	25·00	5·13	0·0191
57	22·75	2·88	0·0188
103	21·22	1·35	0·0178

Tabelle 8.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei.) Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a - x)$	k_1
0	8·60	
24	5·85	0·0161
	Im Mittel	0·0161

Tabelle 9.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x)$	$200\,(a - x)$	k_1
0	28·20	8·58	
27	25·07	5·45	0·0168
55	23·03	3·41	0·0168
81	21·93	2·31	0·0162
		Im Mittel	0·0166

Wie oben erwähnt, ist eine Titrierung des gebildeten Bromids mit Silberlösung nicht möglich, weil die α-Bromisobuttersäure fast momentan mit Silbernitrat reagiert, wie die folgenden Versuche zeigen. In dem ersten Versuche wurde die bei der Reaktion gebildete Säure gemessen. In beiden Fällen wurde weniger als die theoretisch erforderliche Menge Silbernitrat genommen.

1. 15 ccm der Reaktionsmischung von Tabelle 5 wurden mit 0·1-norm. Salpetersäure nahezu neutralisiert und mit 7·0 ccm 0·1-norm. Silbernitratlösung versetzt. Nach 3 Minuten wurden 6·7 ccm 0·1-norm. Barytlösung zur Neutralisation verbraucht.

2. 5 ccm derselben Lösung wurden nach Neutralisation mit 2·6 ccm 0·1-norm. Silbernitratlösung versetzt und gleich in einen Kolben gegossen, der 0·2 ccm 0·1-norm. Rhodanlösung enthielt. Die Mischung verbrauchte zur Zurücktitrierung 0·2 ccm Silberlösung (Indikator: Eisenalaun).

Die Menge der gebildeten Methoxysäure wurde nach meiner früher benutzten Methode geprüft: Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand wurde zur Entfernung der letzten Spur von Methylalkohol in Wasser gelöst und wieder eingedampft, und in diesem Rückstand wurde eine direkte Methoxylbestimmung ausgeführt.

Zusammensetzung der Lösung	Menge	Reaktionszeit	Rückstand	Abgewogene Substanz	AgJ	Methoxysäurebildung
wie in Tabelle 5	20 ccm	47 St.	0·97 g	0·1789 g	0·1655 g	95·6 %
wie in Tabelle 6	20 ccm	47 St.	0·98 g	0·1872 g	0·1733 g	96·6 %

β-Brombuttersäure.

Die Messungen wurden bei 45·0—45·1° ausgeführt.

Tabelle 10.

0·1-mol. Na-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 15 ccm.

t	$150\,(b \div x_2)\,Alk$	$150\,(a - x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	14·74	14·85 (15·00)	
0	13·75	12·90	
28	11·63	9·02	0·0128
69	9·84	5·63	0·0120
135	8·29	2·78	0·0114
242	7·34	1·02 [1]	

[1] Die Konstantenberechnung ist zu unsicher bei soweit fortgeschrittener Reaktion.

Tabelle 11.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O. Jede Portion = 15 ccm.

t	$150\,(b \div x_2)\,Alk$	$150\,(a \div x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	15·04	14·78 (15·00)	
0	13·75	12·55	
25	11·68	9·05	0·0131
44	10·59	7·25	0·0125
78	9·12	4·85	0·0122
128	7·75	2·83	0·0116
228	6·06	1·00[1])	

Tabelle 12.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b \div x_2)\,Alk$	$200\,(a \div x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	9·86	9·90 (10·00)	
0	9·59	9·05	
29½	8·87	6·84	0·0095
70½	8·15	4·80	0·0090
135½	7·51	2·77	0·0087
193½	7·09	1·55	0·0091

Tabelle 13.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b \div x_2)\,Alk$	$200\,(a - x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	29·97	9·92	
0	—	8·05	
28	26·93	5·15	0·0160
48	25·80	3·60	0·0168
79	24·85	2·32	0·0158

Methoxylbestimmung:

Zusammensetzung der Lösung	Menge	Reaktionszeit	Umbildung und Alkalität	Rückstand	Abgewogene Substanz	AgJ	Methoxysäurebildung
wie in Tab. 10	20 ccm	12 Tage	ca. 80%	0·44 g	0·1926 g	0·0047 g	2%
wie in Tab. 11	20 ccm	5 Tage		0·44 g	0·1964 g	0·0046 g	2%

α-Brompropionsäure.

Die Messungen wurden bei 64·0° ausgeführt.

[1]) Die Konstantenberechnung ist zu unsicher bei soweit fortgeschrittener Reaktion.

Tabelle 14.

0·1-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 10 ccm.

t	$100\,(b \div x_2)\,Alk$	$100\,(a - x_1)\,Ag$	k_2
Anf.	29·88	10·00	
0	29·24	9·30	
50	26·97	6·98	0·0219
110½	25·03	4·97	0·0226
188	23·54	3·52	0·0214
		Im Mittel	0·0220

Tabelle 15.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x_2)\,Alk$	$200\,(a \div x_1)\,Ag$	k_2
Anf.	30·63	10·00	
0	30·35	9·53	
60	28·40	7·70	0·0259
121	27·10	6·30	0·0256
175	26·27	5·40	0·0248
305	24·38	3·68	0·0249
		Im Mittel	0·0254

Die Säurebildung und die Bromidbildung verlaufen in Tabelle 14 und 15 gleich schnell; die Abweichungen zwischen x_1 und x_2 liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Bei der Konstantenberechnung sind die bei der Silbertitrierung gefundenen x-Werte benutzt.

Der folgende Versuch zeigt, dass auch bei äquivalenten Mengen der reagierenden Substanzen die Bromidbildung und die Säurebildung gleich schnell verlaufen.

Tabelle 16.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b \div x_2)\,Alk$	$200\,(a \div x_1)\,Ag$	$k_1\,Alk$	$k_1\,Ag$
Anf.	10·13	10·00		
0	9·85	9·58		
[illegible]00	7·30	7·05	0·00300	0·00308

Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von Natriummethylat auf die Natriumsalze einiger bromsubstituierten Säuren in methylalkoholischer Lösung untersucht.

Bei Monobrombernsteinsäure und β-Brombuttersäure entstehen Zwischenprodukte. Dieselben bilden sich gleich schnell in wasserfreier

Lösung und in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O, sie zersetzen sich aber schneller in letzterer Lösung. Dieses Verhältnis muss wahrscheinlich dem β-Charakter dieser beiden Säuren zugeschrieben werden und wurde bis jetzt nicht bei α-substituierten Säuren gefunden.

Die Reaktion ist bei Monobrombernsteinsäure und β-Brombuttersäure eine gemischte von erster und zweiter Ordnung, bei α-Bromisobuttersäure bei hinreichender Verdünnung von erster Ordnung.

Bei α-Brompropionsäure ist die Reaktion bei äquivalenten Mengen der reagierenden Substanzen wohl gemischt, aber doch überwiegend von erster Ordnung, mit einem Überschuss von 3 Äquiv. $NaOCH_3$ im wesentlichen von zweiter Ordnung.

Diese Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen ausgeführt worden. Ich spreche dem Chef des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Biilmann auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das Interesse, welches er mir während meiner Arbeit gewidmet hat.

Die Spaltung von Chlor- und Bromessigsäure in alkoholischer Lösung

Von

Henry W. Cassel.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 16.)

Von allen organischen Halogenverbindungen hat man, soweit die Untersuchungen ausgedehnt worden sind, noch keine gefunden, die gegen das Licht ganz unempfindlich sind. Qualitative Untersuchungen haben erwiesen, dass vor allem die aliphatischen Halogenverbindungen einer photolytischen Spaltung leicht unterliegen, wobei Halogenwasserstoff abgespalten wird. Je kürzer die Kohlenstoffkette ist, desto schwieriger wird das Halogen abgespalten, z. B. bei Äthylchlorid, wo das Halogen nach einer Beleuchtung von mehreren Stunden im Kohlenbogenlicht in keinem erwähnenswerten Grade abgespalten wird. In der aromatischen Reihe dagegen ist Halogen am Kern besonders fest gebunden, aber so bald das Halogen in die Seitenkette eintritt, kann ein starker Lichteffekt wahrgenommen werden. So ist z. B. Chlorbenzol äusserst lichtbeständig, dagegen wird das Brom in Bromacetophenon sehr leicht abgespalten. Mehrere Radikale im Kern scheinen auch nicht die Abspaltung von einem im Kern sitzenden Halogenatom zu erleichtern.

Aber um die photolytische Spaltung organischer Halogenverbindungen festzustellen, muss man ein derartiges Lösungsmittel wählen, das selbst in Wasser löslich ist. Hierbei können als Lösungsmittel nur Alkohol eventuell Aceton in Frage kommen. Da sich doch erwiesen hat, dass der Alkohol einen unregelmässigen und oft einen spezifischen Einfluss auf die Photolyse hat, habe ich zuerst auf den Vorschlag des Prof. H. von Euler hier ein paar besondere Fälle untersucht, namentlich die photochemische Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure in alkoholischer Lösung. Diese Halogenverbindungen sind auch ein passen-

des Material, da sie ja wasserlöslich sind, wobei die reine Photolyse mit der Spaltung in alkoholischer Lösung verglichen werden kann.

Um indessen die Einwirkung des Lichtes für sich feststellen zu können, muss man zuerst die hydrolytische Spaltung im Dunkel untersuchen, und die Reaktion zwischen organischen Halogenverbindungen und Wasser oder Alkalien einerseits und anderseits Silbernitrat sind mehrere Male der Gegenstand eines eingehenden Studiums geworden. Grundlegende Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von van 't Hoff[1]) und seinem Mitarbeiter Schwab gemacht worden, die u. a. die Reaktionsordnung und den Temperaturkoeffizienten bei der Spaltung der Monochloressigsäure in neutraler und alkalischer Lösung untersucht haben. Ältere Arbeiten sind von J. Wislicenus[2]), Hecht, Conrad und Brückner[3]), Meyer-Wildermann[4]) gemacht worden und haben den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Molekülen behandelt.

Neuere Arbeiten auf diesem Gebiete sind von Euler[5]), G. Senter[6]) und Porter[6]) ausgeführt worden. Senter hat die Hydrolyse bei einer beträchtlichen Menge halogensubstituierten Fettsäuren sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung, nebst der Einwirkung von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert. Die Einwirkung neutraler Salze ist auch von van 't Hoff, Euler bei der Chloressigsäure und B. Holmberg bei der Dibrombernsteinsäure[7]) untersucht worden, welcher einen besonderen Einfluss der Kationen findet, die er Kationenkatalyse nennt. Ausserdem sind eine grosse Menge theoretischer Spekulationen von Nef, Lobry de Bruyn und Steger[8]), nebst Burke, Donnan[9]) und Billmann[10]) aufgestellt worden. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, dass diese Arbeiten viele stöchiometrische Regelmässigkeiten ergeben haben, aber bei der Aufklärung der verschiedenen Reaktionsphasen ist man in vielen Fällen noch nicht zu einem endgültigen Resultat gekommen.

---

[1]) Etudes de dynamique, Amsterdam 1884.

[2]) Ann. d. Chemie **212**, 239 (1882).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 274 (1891); **4**, 273 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 661 (1891).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

[6]) Journ. Chem. Soc. **97**, 346 (1910); **99**, 95 (1911); **99**, 1049 (1911). Senter, siehe näheres die Literatur.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912); **80**, 573 (1912).

[8]) Journ. Chem. Soc. **85**, 555 (1904).

[9]) Rec. Trav. Chem. des Pays-Pas **18**, 41, 311.

[10]) Ann. d. Chemie **388** (1912).

Was dagegen die rein photochemischen Untersuchungen betrifft, liegen keine anderen quantitativen Messungen vor als diejenigen, die Euler und Cassel[1]) gemacht haben, welche die reine Photolyse der Chlor- und Bromessigsäure untersucht haben, wobei auch festgestellt wurde, dass die Bromessigsäure gegen das Licht bedeutend unempfindlicher als die Chloressigsäure ist. Ausserdem hat Benrath[2]) einige elektrische Messungen über dieselbe Zerlegung ausgeführt durch die Messung der zunehmenden elektrischen Leitungsfähigkeit, die von der entstandenen Salzsäure nach der Formel:

$$CH_2Cl \,.\, COOH + H_2O = CH_2OH \,.\, COOH + HCl$$

bedingt wird.

In alkoholischer Lösung hingegen nimmt die photochemische Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure einen ganz spezifischen Verlauf, indem gleichzeitig mit der Abspaltung von HCl bzw. HBr auch Acetaldehyd gebildet wird.

Eine ganze Reihe organischer Verbindungen reagieren mit Alkohol im Licht, indem Aldehyd und ein Reaktionsprodukt des Ausgangsmaterials entstehen. Die eingehendsten Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von den beiden italienischen Forschern Ciamician und Silber gemacht worden. Diese Gruppe von Reaktionen, die man zu den Oxydations-Reduktionssynthesen rechnet, haben das Verhältnis gemeinsam, dass die eine Komponente des Reaktionsgemisches reduziert und die andere oxydiert wird, und dass die so gebildeten Stoffe sich entweder polymerisieren oder aneinander anlagern. Als typische Beispiele hierfür kann die Bildung von Acetopinakon und Aldehyd aus Acetophenon und Alkohol oder Alloxan, das mit Alkohol Alloxantin und Aldehyd gibt, genannt werden.

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe mit vertikalen Kohlen verwendet. Der Durchmesser der Kathodenkohlen war 13 mm, derjenige der Anodenkohle 9 mm. Die Lampe brannte mit einer Stromstärke von 10 Amp., wobei die Spannung zu 65 Volt aufging. Unter diesen Bedingungen entsprach die Lichtstärke der Lampe etwa 1800 Normalkerzen. Da sich durch Vorversuche erwiesen hatte, dass eine Glasscheibe, 1 mm dick, die auf die Reaktion wirksamen Strahlen völlig absorbierte, wurde in Gefässen aus reinem durchsichtigem Quarz der Firma Heraeus gearbeitet. Das Volumen des Gefässes war etwas mehr als 9 ccm. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 371 (1913).
[2]) Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

flachen Vorder- und Hinterseiten hatten voneinander eine Entfernung von 3·5 mm. Die Entfernung zwischen dem Kohlenbogen und der Vorderseite des Gefässes war 10 cm. Hierbei hatte das Gefäss die Lage, die Fig. 1 zeigt.

Da gemäss photometrischen Messungen die Lichtstärke mit dem Winkel unter der Horizontalen durch den Bogen verändert wird, wurde das Gefäss senkrecht gegen eine Gerade durch den Bogen, die einen Winkel von 45° mit der Horizontalen bildet, gesetzt[1]). Weil bei dieser Entfernung eine beträchtliche Erwärmung eintritt, wurde mit fliessendem Wasser während der Beleuchtung gekühlt, so dass eine konstante Temperatur von 18° erhalten wurde. Zu den vielen Versuchsfehlern, welche im allgemeinen photochemischen Untersuchungen anhaften, kommen auch Variationen der Lichtstärke nebst dem Umstand, dass jede Messung einem besonderen Versuch entspricht, der natürlich einen Einfluss auf die Regelmässigkeit der erhaltenen Reihen hat. Das geringe Volumen des Gefässes gestattet kein wiederholtes Auspipettieren, was natürlich gemeinschaftliche Fehler der gesamten Versuche eliminieren würde.

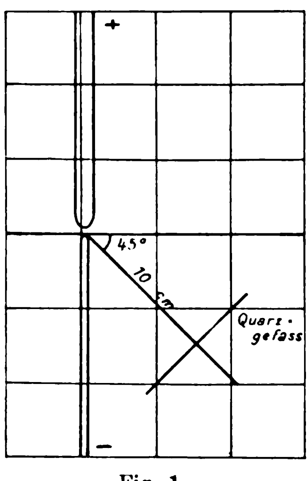


Fig. 1.

Versuche.

Die bei den Versuchen verwendeten Halogenpräparate waren von Kahlbaum als rein erhalten. Sie wurden in reinem ausgekochtem Wasser bzw. in Alkohol von verschiedenen Volumprozenten aufgelöst, woraus die übrigen Konzentrationen durch Verdünnung mit Wasser erhalten wurden. Der Reaktionsverlauf wurde durch Fällen mit Silbernitrat von den während bestimmten Zeiten belichteten (bzw. bei den Parallelversuchen erwärmten) und nicht erwärmten Lösungen verfolgt. Jedes Mal wurden 8 ccm herausgenommen. Das Halogensilber wurde in einem Platin-Goochtiegel (Neubauertiegel) gewogen. Bei den Parallelversuchen, die in schwachem diffusen Lichte (Tageslicht, das keinen Einfluss auf die Reaktion ausübte) angestellt wurden, erwärmte man die Lösung so schnell als möglich bis auf die Reaktionstemperatur 70°, die dann konstant erhalten wurde. Der Versuch wurde am Ende durch energisches Kühlen abgebrochen. Die bei den Belichtungen gebildeten

[1]) Plotnikow, Versuchstechnik, Leipzig 1912.

Acetaldehydmengen wurden titrimetrisch nach Ripper[1]) bestimmt und seine Methode wurde in der folgenden Weise ausgeführt.

Zu 8 ccm der belichteten Lösung wurden 20 ccm einer etwa $^1/_{10}$-norm. Natriumbisulfitlösung gefügt, wonach das Gemisch unter Umschütteln in einem Erlenmeyerkolben während 15 Minuten gelassen wurde. Das unverbrauchte Natriumbisulfit wurde mit Jod zurücktitriert. Die Jodlösung, die nach der Vorschrift von Ripper bereitet wurde, wurde mit Natriumthiosulfat hergestellt und war 0·1020-norm. Diese Lösung wurde die ganze Versuchszeit hindurch verwendet und hielt sich unverändert. 1 ccm Jodlösung entspricht 0·00224 g Acetaldehyd. Der Bisulfitgehalt wurde im Verhältnis zur Jodlösung vor jeder Titration bestimmt.

Der Schlusswert der Chlor- bzw. Bromspaltung wurde, um die Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, aus dem Chlor- bzw. Bromgehalt der ursprünglichen Lösung berechnet. Die verwendeten Bezeichnungen sind folgende:

t = Zeit in Minuten ausgedrückt.
Konz. = Normalität der verwendeten Lösung.
°/₀ = Volumprozent Alkohol.
a = die aus der ursprünglichen Lösung berechnete totale Menge Halogensilber, in g ausgedrückt.
x = die nach der Zeit t durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Menge Halogensilber, in g ausgedrückt.
$K.10^{-6}$ = Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen der ersten Ordnung.

Dunkelversuche.

Das Resultat wird in den folgenden Tabellen wiedergeben.

Tabelle 1.

Chloressigsäure.

Konzentration = 0·5. 50 ccm wurden analysiert. Temperatur = 70°.
a = 3·5835 g $AgCl$.

t	°/₀	x	$a-x$	$K.10^{6}$	Mittel
60	0	0·0098	3·5737	19	
120	0	0·0173	3·5662	17	17·3
180	0	0·0238	3·5597	16	
60	25	0·0050	3·5785	16	
120	25	0·0105	3·5730	13	13·3
180	25	0·0143	3·5692	11	
60	50	0·0045	3·5790	9·1	
120	50	0·0087	3·5748	8·6	8·6
180	50	0·0124	3·5711	8·1	
120	75	Opaleszenz mit Silbernitrat			

[1]) Monatsh. f. Chemie 21, 1079 (1900).

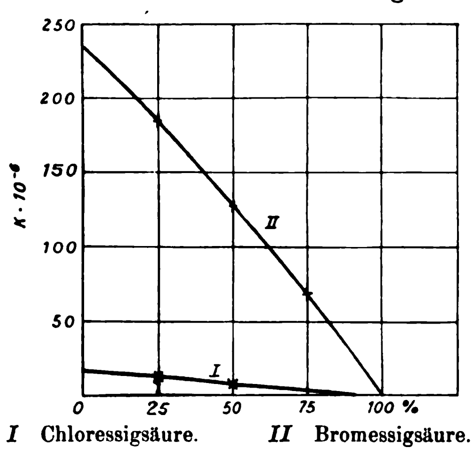
Tabelle 2.

Bromessigsäure.

Konzentration = 0·5. 10 ccm wurden analysiert. Temperatur = 70°.
$a = 0{\cdot}9390$ g $AgBr$.

t	%	x	$a-x$	$K.10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0300	0·9090	235	
120	0	0·0602	0·8788	239	236
180	0	0·0869	0·8521	234	
60	25	0·0238	0·9151	200	
120	25	0·0514	0·8876	203	191
180	25	0·0716	0·8674	180	
60	50	0·0170	0·9220	132	
120	50	0·0338	0·9052	132	130
180	50	0·0476	0·8914	126	
60	75	0·0106	0·9284	79	
120	75	0·0188	0·9202	73	73
180	75	0·0253	0·9137	66	
120	100	Schwache Opaleszenz mit $AgNO_3$			

Das Verhältnis zwischen der Alkoholkonzentration und den Reaktionskonstanten ist durch die Kurven in der Fig. 2 dargestellt.



I Chloressigsäure. *II* Bromessigsäure.

Fig. 2.

Besonders ist hier zu bemerken, dass kein Acetaldehyd gebildet wird. Hieraus geht hervor, dass der Alkohol auf die Versuche keinen anderen Einfluss hat, als dass die Geschwindigkeitskonstanten etwa proportional zu der zunehmenden Alkoholkonzentration sinken, oder dass der Alkohol auf die Dunkelreaktionen keinen chemischen Einfluss hat.

$$CH_2R\,.\,COOH + H_2O = CH_2OH\,.\,COOH + HR,$$

wo R Cl oder Br ist.

Ist das der Fall bei der reinen Hydrolyse, findet ein anderes Verhältnis bei der Reaktion zwischen der Chloressigsäure und dem Silbernitrat in alkoholischer Lösung statt. Hier findet Euler[1]), dass Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktion nur unwesentlich geändert werden, wenn er anstatt des Wassers 45 % Alkohol als Lösungsmittel verwendet, was ja desto eigentümlicher ist, da der Alkohol in hohem Grade die Dissociationsverhältnisse ändert.

Lichtversuche.

Bei den Lichtversuchen dagegen nimmt die Reaktion einen spezifischen Verlauf. Bei den in beschriebener Weise gemachten Belichtungen wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle 3.

Chloressigsäure.

Konzentration = 0·5. 8 ccm wurden analysiert. Temperatur = 18°.
a = 0·5734 g $AgCl$.

t	%	x	$a-x$	$K.10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0033	0·5701	41	
120	0	0·0066	0·5668	41	40·3
180	0	0·0092	0·5642	39	
60	25	0·0045	0·5689	57	
120	25	0·0088	0·5646	56	56·0
180	25	0·0131	0·5603	55	
60	50	0·0057	0·5677	72	
120	50	0·0110	0·5624	70	70·0
180	50	0·0161	0·5573	68	
60	75	0·0060	0·5674	76	
120	75	0·0110	0·5624	70	70·0
180	75	0·0154	0·5580	65	
60	100	0·0057	0·5677	72	
120	100	0·0111	0·5624	70	71·0
180	100	0·0168	0·5566	71	

Wie man aus der Tabelle ersieht, nehmen die Konstanten mit zunehmender Alkoholkonzentration zu, wonach die Geschwindigkeit konstant wird. Nach der Beleuchtung riecht die Lösung schwach nach Acetaldehyd. Noch deutlicher tritt dieses bei der Bromessigsäure hervor, weshalb ich diese Reaktion näher untersucht habe. Es galt dann zuerst das Verhältnis zwischen der zerlegten Säure und dem oxydierten Alkohol nachzuweisen und danach zu untersuchen, in welchem Masse

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

Variationen der Bromessigsäure- bzw. Alkoholkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit ändert.

Einfluss der Alkoholkonzentration.

Tabelle 4.

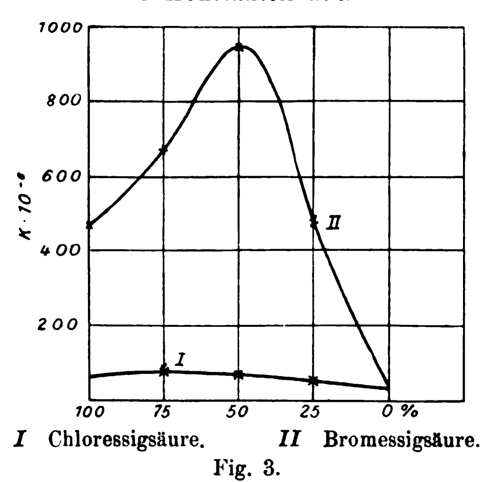
Bromessigsäure.

Konzentration = 0·5. 8 ccm wurden analysiert. Temperatur = 18°.

$a = 0{\cdot}7512$ g $AgBr$.

t	%	x	$a-x$	$K.10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0030	0·7482	29	
120	0	0·0054	0·7452	26	27
180	0	0·0080	0·7432	26	
60	25	0·0470	0·7042	468	
120	25	0·0915	0·6597	470	485
180	25	0·1450	0·6062	517	
60	50	0·0889	0·6623	911	
120	50	0·1801	0·5711	991	947
180	50	0·2424	0·5088	940	
60	75	0·0674	0·6838	680	
120	75	0·1246	0·6266	656	662
180	75	0·1778	0·5734	651	
60	100	0·0499	0·7013	497	
120	100	0·1075	0·6437	559	479
180	100	0·1103	0·6409	383	

In der Fig. 3, welche die Tabellen 3 und 4 graphisch darstellt, drückt die Abszissenachse die Alkoholkonzentration in Volumprozenten und die Ordinatenachse die Konstanten aus.



I Chloressigsäure. *II* Bromessigsäure.

Fig. 3.

Aus Fig. 3 geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Zerlegung der Bromessigsäure mit der Alkoholkonzentration schnell zunimmt, um

bei 50 % Alkoholgehalt ein Maximum zu erreichen und nachher wieder abzunehmen, und wie die Tabelle 5 zeigt, findet eine recht gute Übereinstimmung zwischen der nach Rippers Methode gefundenen Acetaldehydmenge und der aus den gefundenen Bromwasserstoffmengen berechneten Menge Acetaldehyd statt. Diese Berechnung ist unter der Annahme ausgeführt, dass für jedes Mol Acetaldehyd, das gebildet wird, ein Mol Bromessigsäure ein Mol Bromwasserstoff abspaltet.

Tabelle 5.

t	Konzentration	%	0·1 mg $AgBr$	$CH.CHO$		
				gef.	Mittel	ber.
60	0·5	50	889	229	218	208
120	0·5	50	1801	397	409	421
180	0·5	50	2424	565	566	567
120	0·5	100	1075	240	245	251
180	0·5	100	1103	232	242	252
120	0·5	25	915	201	207	214
120	0·125	25	1507	314	332	353

Die Reaktion zwischen Bromessigsäure und Alkohol kann also nach folgender Formel aufgefasst werden:

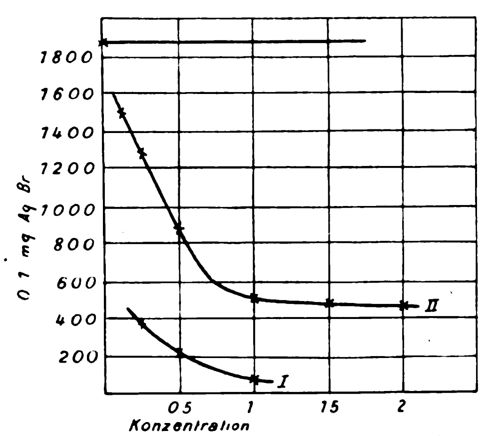
$$CH_2Br.COOH + C_2H_5OH = CH_3COOH + CH_3.CHO + HBr.$$

Der Einfluss der Bromessigsäurekonzentration.

In der Fig. 4 habe ich das Verhältnis zwischen der Konzentration der Bromessigsäure und den gebildeten Mengen $AgBr$ dargestellt, die für jedes Mal nach zweistündiger Beleuchtung bei 18° aus 8 ccm der Lösung in 25 % Alkohol gefällt werden konnten. Aus der Tabelle 5, die Fig. 4 graphisch darstellt, ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens innerhalb gewissen Grenzen (1—2-norm. Säure) von der Bromessigsäurekonzentration beinahe unabhängig ist. Danach steigt aber die Reaktionsgeschwindigkeit schnell, so dass eine 0·125-norm. Säure nach zwei Stunden beinahe völlig zerlegt worden ist. Der Schlusswert wird von der Linie 0·1878 g $AgBr$ repräsentiert. Der Verlauf ist der bei den photochemischen Reaktionen gewöhnliche.

Tabelle 6.

t	Konzentration	%	0·1 mg $AgBr$
120	2·0	25	435
120	1·5	25	481
120	1·0	25	500
120	0·5	25	915
120	0·25	25	1295
120	0·125	25	1507



I *Na*-Bromacetat. *II* Bromessigsäure.

Fig. 4.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleineren Konzentrationen beruht nicht auf einer gesteigerten Dissociation der Bromessigsäure, was dadurch bewiesen wird, dass die Zerlegungsgeschwindigkeit des Natriumsalzes, das ja mehr als die Säure dissociiert ist, mit Alkohol im Licht kleiner als bei der reinen Säure ist, wie aus der Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

t	Konzentration	%	0.1 mg *AgBr*
120	1·0	25	59
120	0·5	25	219
120	0·25	25	371

Die Tabelle 7 ist in der Fig. 4 graphisch dargestellt. Dass es bei den Dunkelreaktionen nichts Entsprechendes gibt, geht daraus hervor, dass z. B. Silbernitrat mit Natriumchloracetat leichter als mit der entsprechenden Säure reagiert, also dass das Chloressigsäureion sein Chlor leichter als das undissociierte Chloressigsäuremolekül abgibt.

Wie erwähnt, ist die Reaktion zwischen der Bromessigsäure und Alkohol in einem äusserst hohen Grade von der Wellenlänge der auffallenden Strahlen abhängig. Diese Eigenschaft hat die Reaktion also gemeinschaftlich mit der reinen Photolyse der Chlor- und Bromessigsäure[1]), welche wie bekannt nur unter der Einwirkung der kürzesten ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe gespalten werden, und es hat sich erwiesen, dass die auf die untersuchte Reaktion wirksamen Strahlen in demselben Strahlungsgebiet liegen. Unter Beibehaltung von

[1]) Euler u. Cassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 376 (1913).

allen Versuchsbedingungen wurde zwischen dem Beleuchtungsgefäss und der Lampe eine planparallele Glasscheibe hereingeschoben, ohne dass man irgend einen photochemischen Effekt messen konnte.

Aber auch für Strahlen von einer kürzeren Wellenlänge als 350 $\mu\mu$, die das Glas absorbiert aber das Uviolglas durchlässt, ist die Reaktion unempfindlich. Das zeigt ein Versuch, als eine Scheibe aus Uviolglas von Schott und Gen. vor das belichtete Gefäss gesetzt wurde. Nach zwei Stunden war noch kein Brom abgespalten worden. Also müssen, weil das Uviolglas ultraviolette Strahlen von Wellenlängen bis zu 250 $\mu\mu$ durchlässt, die bei dieser Zerlegung wirksamen Strahlen noch kürzere Wellenlängen besitzen.

Der Einfluss der Reaktionszeit.

Jedes Mal wurde eine 0·5-norm. Lösung aus Bromessigsäure in 50% Äthylalkohol belichtet. Die Temperatur war die gewöhnliche 18°. Das Resultat wird in der Tabelle 8 wiedergegeben. In der vierten Vertikalreihe ist die Anzahl Gramm Bromsilber angegeben, die aus 8 ccm der Lösung nach der Belichtung gefällt werden konnte. In der Fig. 5 ist die Tabelle graphisch wiedergegeben. Längs der Abszissenachse ist die Zeit aufgetragen, längs der Ordinatenachse die Anzahl Gramm *AgBr*, die nach der Belichtung gefällt werden.

Tabelle 8.

t	Konzentration	%	0·1 mg *AgBr*
60	0·5	50	889
120	0·5	50	1801
180	0·5	50	2424
300	0·5	50	4242
420	0·5	50	5154
600	0·5	50	6053
720	0·5	50	6506

Aus der Kurve geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion am grössten ist, um danach allmählich abzunehmen, je nachdem die Zerlegung der Bromessigsäure fortschreitet. Die *AgBr*-Menge, die aus 8 ccm der Lösung bei vollständiger Zerlegung gefällt werden kann, ist in der Figur von einer zur Abszissenachse parallelen Geraden markiert.

Dass nicht nur Chlor- und Bromessigsäure von Alkohol in Licht beeinflusst werden, ergibt sich aus einigen Versuchen, die mit 1-Chlor- und 1-Brombernsteinsäure gemacht worden sind. Auch diese spalten

Chlor- bzw. Bromwasserstoff unter Bildung von Acetaldehyd ab. Zur Verwendung kamen 0·2-norm. Lösungen, teils in Wasser, teils in 50 % Alkohol. Mit Beibehaltung derselben Versuchsbedingungen und Analyseweisen, wie bei der Chlor- und Bromessigsäure, wurden folgende Resultate erhalten. Die Lösungen blieben im Dunkel unverändert.

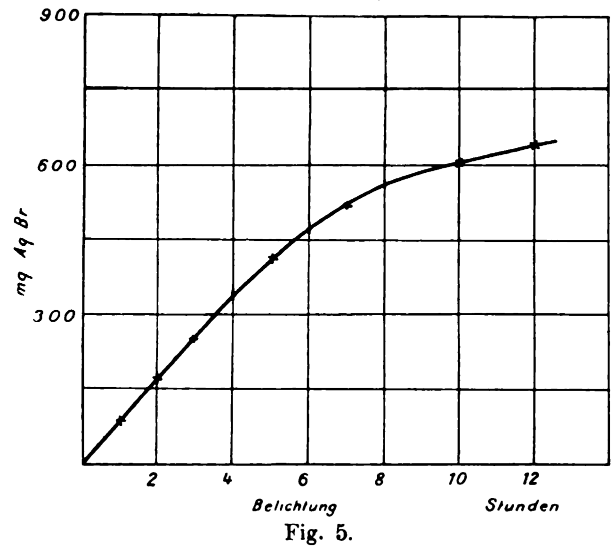


Fig. 5.

Tabelle 9.

1-Chlorbernsteinsäure.

$a = 0{\cdot}2293$ g $AgCl$.

t	%	x	$a - x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0021	0·2272	68	
120	0	0·0040	0·2253	64	63·6
180	0	0·0056	0·2237	59	
60	50	0·0047	0·2246	151	
120	50	0·0099	0·2194	160	155·0
180	50	0·0142	0·2151	154	

Tabelle 10.

1-Brombernsteinsäure.

$a = 0{\cdot}3004$ g $AgBr$.

t	%	x	$a - x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0036	0·2968	89	
120	0	0·0070	0·2934	86	84·6
180	0	0·0096	0·2908	79	
60	50	0·0106	0·2898	262	
120	50	0·0196	0·2808	261	258·0
180	50	0·0295	0·2708	250	

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass ein Zusatz von Alkohol die Geschwindigkeit der Halogenabspaltung im Licht beträchtlich vermehrt, und ausserdem dass Bromverbindungen mit Alkohol leichter als die entsprechenden Chlorverbindungen reagieren. Eine andere Sache, die sich aus den Tabellen auch ergibt, ist, dass in den wässerigen Lösungen Bromwasserstoff leichter als Chlorwasserstoff abgespalten wird. Dieses Verhältnis, dass das Halogen in Bromverbindungen am Kohlenstoff beträchtlich weniger fest gebunden ist, als in den entsprechenden Chlorverbindungen, ist bei Dunkelreaktionen allgemein. Bromverbindungen werden deshalb schon bei niedriger Temperatur gespalten. Den ultravioletten Strahlen gegenüber scheint dagegen eine solche allgemeine Regel nicht zu bestehen. Also fanden Euler und Cassel[1]) bei der reinen photolytischen Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure, dass die Bromverbindung gegen Licht viel unempfindlicher als die Chloressigsäure ist, was aus den folgenden Ziffern hervorgeht.

Tabelle 11.

Temperatur 27°.

Konzentration der Bromessigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgBr* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K.10^{-6}$
1·0-norm.	120	52	10
1·0 „	180	78	10
2·0 „	120	55	5
2·0 „	180	82	5

Tabelle 12.

Konzentration der Chloressigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgCl* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K.10^{-6}$
1·0-norm.	120	116	28
1·0 „	180	174	28
2·0 „	120	127	17
2·0 „	180	190	16

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen der Bromessigsäure und Alkohol ist näher untersucht worden, und die Zerlegung verläuft gemäss folgender Formel:

$$CH_2Br\,.\,COOH + C_2H_5OH = CH_3\,.\,COOH + CH_3\,.\,CHO + HBr.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 371 (1913).

Übereinstimmung zwischen den gebildeten Mengen von Acetaldehyd und Bromwasserstoff ist konstatiert worden. Die Reaktion ist nur empfindlich gegen ultraviolette Strahlen von kürzeren Wellenlängen als 250 $\mu\mu$.

2. Bei den hier untersuchten Reaktionen hat sich ergeben, dass die Bromverbindungen mit Alkohol leichter als die entsprechenden Chlorverbindungen sowohl in Licht als im Dunkeln gespalten werden.

3. Wässerige Lösungen der 1-Brombernsteinsäure spalten das Halogen leichter ab als die entsprechenden Lösungen der 1-Chlorbernsteinsäure in Licht, im Gegensatz zur Bromessigsäure, bei welcher die reine Photolyse weniger schnell als bei der Chloressigsäure geht.

Bücherschau.

Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung von F. Henning. Mit 41 Abbildungen. IX + 297 Seiten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. Preis geh. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Vor Jahr und Tag hat der Berichterstatter gelegentlich der Anzeige des Werkes von Le Chatelier und seiner amerikanischen Bearbeitung den Wunsch ausgesprochen, es möchten die sehr reichen und tiefgehenden Erfahrungen über das Problem der Temperaturmessung, welche sich in der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg angesammelt haben, in ähnlicher Weise wissenschaftlich dargestellt werden. Der Wunsch ist lange unerfüllt geblieben, findet sich aber endlich in dem vorliegenden Werke befriedigt, und zwar, wie das bei der nahen Beziehung des Verfassers zur Reichsanstalt und bei der Sorgfalt, mit welcher diese die Publikationen ihrer Mitglieder überwacht, von vornherein zu erwarten war, in durchaus zufriedenstellender Weise. Demgemäss ist es in Zukunft möglich, in allen einzelnen Arbeiten, bei denen auf die grundlegende Aufgabe der Temperaturmessung Bezug zu nehmen ist, auf das vorliegende Werk als das hinzuweisen, welches den wissenschaftlichen Zustand der Angelegenheit bis etwa zum Jahre 1914 in völlig zureichender Darstellung der Allgemeinheit zur Kenntnis bringt. *W. O.*

Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager von E. Jänecke. Die Wissenschaft. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Bd. 59. VII + 109 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. Preis geh. M. 4.—, in Leinw. M. 4.50.

Die berühmten Forschungen van 't Hoffs, welche diesen ausgezeichneten Meister durch sein halbes Leben beschäftigt hatten, sind kurz vor seinem beklagenswert frühen Tode insofern zu einem Abschluss gekommen, als die wichtigsten rein chemischen Verhältnisse, die als Grundlage für jede Theorie der deutschen Kalisalzlager zu dienen haben, experimentell und messend festgestellt worden sind. Darüber hinaus bestand aber noch die weitere Aufgabe, die tatsächlichen Erscheinungen an den Salzlagern auf Grund der im allgemeinen feststehenden theoretischen Hauptlinien und der besonderen Eigenschaften sämtlicher in Betracht kommenden Stoffe zusammenhängend und restlos zu erklären. Mit dieser Aufgabe hat sich der Verfasser des vorliegenden Werkes beschäftigt und hat sie, wie wohl ausgesprochen werden darf, im wesentlichen gelöst.

So liegt eine Schrift vor, welche jenen besonderen Besitz Deutschlands, welcher ihm einen bestimmten wirtschaftlichen Vorzug der ganzen übrigen Welt gegenüber gewährleistet (und der staatlich gesichert werden sollte) nun auch wissenschaftlich in befriedigender Weise erfasst, so dass man die Hauptsachen als erledigt und nur noch Einzelfragen als eingehenderer Bearbeitung bedürftig ansehen kann. *W. O.*

Physikalische Chemie und Patentrecht von V. Samter. Aus dem Nachlass herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXI. 17 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1915. Preis M. 1.50.

Der bekannte Streit über den Elektrizitätsdiebstahl hatte bereits vor mehr als einem Jahrzehnt gezeigt, in welcher entscheidenden Weise die Fragen des praktischen Rechtes durch methodische und begriffliche Gedankenbildungen im Gebiete der Naturwissenschaft beeinflusst werden können. Der experimentelle Forscher, der sich in sein Sondergebiet vertieft hat, kann nur zu leicht auf den Gedanken geraten, die Säuberung und Ordnung der fundamentalen Begriffe seiner Wissenschaft gehe ihm nichts an, da er seine Arbeit auch ohne diese Vorbereitung ohne Schwierigkeiten auszuführen imstande ist. Diesem zeigen gerade solche Fälle, wo weitreichende und einschneidende Entscheidungen gefällt werden müssen, welche praktische Bedeutung die Ausarbeitung und Klarstellung fundamentaler Begriffe annehmen kann.

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit ähnlichen Problemen, wie sie im Gebiete des Patentwesens erscheinen können. Durch eine bereits an anderer Stelle gekennzeichnete Verschiebung des ursprünglichen Patentbegriffes ist zurzeit das individualistische Interesse des Erfinders an dem wirtschaftlichen Erfolg seines Erfindungsgedankens zum massgebenden Prinzip für die Handhabung des Patentrechtes geworden, und die ursprüngliche Idee, den Patentschutz nur als Entgelt für die Mitteilung der Erfindung zu allgemeiner Anwendung zu gewähren, ist vollständig in den Hintergrund getreten. Hierdurch entstehen tiefgreifende und weitreichende Unzulänglichkeiten und Schwierigkeiten, von denen die vom Verfasser in der vorliegenden Schrift erörterten ein charakteristisches Beispiel liefern.

Das vorliegende Schriftchen ist nach dem Heldentode des Verfassers, der zu den vielen Opfern des gegenwärtigen Weltkrieges gehört, durch H. Grossmann herausgegeben worden. Es muss infolgedessen nicht als ein abgerundetes und fertiggedachtes Werk, sondern als eine Anregung zu weiterer Arbeit aufgefasst werden. In solchem Sinne wird es seine Aufgabe trefflich erfüllen. *W. O.*

Die chemische Industrie und der Krieg von Dr. A. Binz. Ein Kapitel aus der Weltmachtstellung deutscher Wissenschaft. (Politische Flugschriften, herausgegeben von F. Jäckh.) 29 Seiten. Stuttgart-Berlin, Deutsche Verlags-Anstalt. Preis M. —.50.

Das vorliegende Werkchen enthält mancherlei Lehrreiches und veranschaulicht in deutlichster Weise die entscheidende Rolle, welche gerade die Chemie in dem gegenwärtigen Weltkrieg spielt, da auf ihrer Beherrschung durch das deutsche Volk für dieses die Möglichkeit beruht, sich der ganzen Welt mit Erfolg zu erwehren. Es kann aber naturgemäss nur ziemlich allgemein gehaltene Hindeutungen bringen und muss aus naheliegenden Gründen in bezug auf einige der allerwichtigsten Gebiete vollständiges Schweigen beobachten. Die eigentliche Geschichte dieser Angelegenheit wird demgemäss erst nach dem Kriege und voraussichtlich ziemlich geraume Zeit hernach geschrieben werden können. Inzwischen mag das vorliegende Schriftchen als Abschlagszahlung dienen. *W. O.*

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

Von

M. v. Smoluchowski.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 16.)

I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus des Koagulationsprozesses äusserst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsreihen in Tabellen oder Kurvenform[1]) dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf aussergewöhnliche Schwierigkeiten stösst.

In den interessanten Arbeiten[2]) von S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann wird allerdings eine formelmässige Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. Aber klare Gesetzmässigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse, anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich und Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich und Gann) als unhaltbar zurückgenommen[3]).

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch-induktiven Wege zu einem Verständnis der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nun als einen Grund auffassen, einmal den um-

[1]) Vgl. z. B.: A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. 10, 169 (1912); A. Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. 15, 145 (1914); H. H Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschr. 11, 115 (1912).

[2]) S. Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210 (1912); N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 97 (1913); H. Freundlich u. N. Ishizaka, ebendort 85, 398 (1913); Kolloid-Zeitschr. 12, 230 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 64 (1916).

[3]) Siehe Abschnitt VI.

gekehrten, deduktiven Weg zu betreten und — so gewagt dies auch angesichts der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation scheinen mag — wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuarbeiten, welche einen Fingerzeig bei der Bearbeitung dieses Gebietes geben könnten. Im folgenden wird ein derartiges, theoretisches Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden[1], welches ich infolge einer Anregung Prof. R. Zsigmondys ausgearbeit habe, als derselbe sich im Laufe seiner Untersuchungen über koagulierende Goldlösungen an mich brieflich mit der Frage wandte, ob sich nicht auf Grund einer gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungsweise eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln liesse.

Diese Theorie will aber natürlich nicht mit einem Schlage eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie bezweckt vorderhand nur eine mathematische Formulierung des der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der von Zsigmondy untersuchten „raschen" Koagulation ins Auge gefasst, welcher einer vollständigen Entladung der Kolloidteilchen infolge reichlichen Elektrolytzusatzes entspricht. Es scheint mir aber, dass sich diese Theorie in wenig modifizierter Gestalt auch auf langsame (durch unvollständige Entladung hervorgerufene) Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Vorgänge dieser Art teilweise zu entwirren und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerten.

Hiermit kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch-induktive Methode bisher zu keinem rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, dass dies grösstenteils an einem Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Grössen, wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Mass der Koagulation betrachtet wurden, während es in Wirklichkeit gar kein exaktes „Mass der Koagulation" gibt, indem letztere sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt. Jene messbaren Grössen hängen in äusserst verwickelter und grösstenteils unbekannter Weise von verschiedenen Variablen, nämlich sowohl von der Anzahl, wie auch von der Grösse, Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der sich allmählich bildenden Aggregate ab, und es ist auch nicht möglich, umgekehrt aus

[1]) Die Hauptresultate habe ich in einem von der Wolfskehlstiftung veranstalteten Vortragszyklus in Göttingen, 20.—22. Juni, mitgeteilt; siehe Physik. Zeitschr. 17, 557, 585 (1916).



dem resultierenden Gesamteffekt eindeutige Schlüsse auf die Partial-Vorgänge zu ziehen.

Man kann ebenso wenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jene Grössen zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus mehreren, gegenseitig in chemischer Reaktion stehenden Komponenten gemischt ist. Einfache Gesetzmässigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Molekülzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamtänderungen gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zsigmondys Methoden an kolloiden Goldlösungen ausführen lassen[1]).

Leider ist die Anwendbarkeit derselben vorderhand auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Doch gelang es Zsigmondy in letzter Zeit, seine Methoden zu vervollkommnen, worüber er an anderer Stelle ausführlicher berichten wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gütigst mitgeteilte Messungen sollen auch im folgenden den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, dass sie dieselben in befriedigender Weise wiedergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, dass auch die Hauptresultate der früheren Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, dass sie sich auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, wenigstens als vorläufiger Wegweiser nützlich erweisen werde.

II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwendeten Mühe mangelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirksamen Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwierig, zu entscheiden, welche der so verschiedenartigen, von Kolloidforschern verfochtenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung

[1]) Ähnliche Zählungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufes von J. Reissig [Ann. d. Phys. 27, 186 (1908)] und insbesondere von A. Galecki [Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. 10, 169 (1912)] ausgeführt worden. Auf dieselben kommen wir noch in Abschnitt IV zurück.

auszuwählen habe. Deshalb müssen wir uns vor allem über diese Fragen ein Urteil bilden.

Das eine wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung des Elektrolytzusatzes bei irreversiblen Hydrosolen auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Verminderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt.

Hardy[1]), welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen kataphoretische „Dornsche" Ströme erregen müsste, welche der Bewegung entgegenwirken müssten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch kommt er praktisch nicht in Betracht[2]); überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie bezieht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache desselben, das Zusammenballen der Teilchen würde aber unerklärt bleiben.

Billiter[3]) fasst die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungswirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Anbetracht der Beweglichkeitsunterschiede müssten sich übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müssten daselbst elektrische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen" nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — nach Art derLadung von Nebeltröpfchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladungen" nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht, welche aber im Ruhezustande durch die entgegengesetzte Ionenschicht in ihrer Wirkung nach aussen hin kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen nur unter gleichzeitiger Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts

---

[1]) W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 (1900); Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1900).

[2]) Vgl. M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, S. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme" in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) S. 420.

[3]) J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903); **48**, 513, 542 (1904) **51**, 128, 167 (1905).



der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtzschen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sichergestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatscheks[1]) nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulombschen Gesetze zu berechnenden Abstossung der Teilchenladungen wäre, somit nach Massgabe fortschreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müsste. Besässe jedes Teilchen einer kolloiden Öl-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Grössenordnung $44 \cdot 10^{-7}$ elektrostatische Einheit — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, wie Hatschek offenbar annimmt —, so wären in einem Trinkglas voll einer derartigen, mässig konzentrierten Lösung ($3 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro ccm) bereits Ladungen von der Grössenordnung 10^6 Einheiten vorhanden, welche sämtliche Teilchen sofort an die Aussenfläche treiben und überhaupt nach aussen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssten. Hiervon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach aussen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenabstand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar, und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Bredig[2]) handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste daselbst die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings am grössten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis[3]) bei Ölemulsionen keinerlei Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiss eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Freundlich[4]) geäussert. Demgemäss

---

[1]) E. Hatschek, Kolloid-Zeitschr. 9, 159 (1911).

[2]) G. Bredig, Anorg. Fermente 1901.

[3]) Ridsdale Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1911).

[4]) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, S. 261, 347; Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 385 (1910). In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken

wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoss der letzteren ein Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschicht begünstigen sollten, ähnlich wie (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.

Die Ursache des letzteren Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Belegungen der dünnen trennenden Luftschicht zu suchen, welche erhebliche, das Durchbrechen der letzteren beschleunigende Druckkräfte hervorrufen kann. Analoge anziehende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d. i. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Powis z. B. Ölemulsionen schon dann zu koagulieren beginnen, wenn die Potentialdifferenz der Doppelschicht noch 0·03 Volt beträgt, also in bezug auf den Normalwert 0·046 Volt sich nur um ein Drittel vermindert hat[1]). Unterschiede in der Ladungsgrösse bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigungstendenz, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Ausserdem scheint mir, dass der dissipative Zähigkeitswiderstand der trennenden Luft- oder Flüssigkeitsschicht, welcher in den vorher genannten Erscheinungen zutage tritt, nur bei kinetischen Vorgängen eine Rolle spielen, nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes[2]) massgebend sein kann, wie solches wenigstens bei den reversiblen Kolloiden (z. B. Sven Odéns Schwefellösungen) zweifellos besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender Annäherung infolge der Kapillarkräfte anziehen; dass aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters versinnbildlichen kann. Bei Elektrolytzusatz tritt infolge der von Freundlich nachgewiesenen

aufgenommen: Kolloid-Zeitschr. **11**, 119 (1912). Siehe auch H. Freundlich u. N. Ishizaka, Kolloid-Zeitschr. **12**, 235 (1913).

[1]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 186 (1914).

[2]) Die Zähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen entgegen, sondern ebenso auch deren Entfernung.

Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschicht ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das Zusammenstossen und Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Bei Gummiguttlösungen haben Costantin und Perrin[1]) in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen (Radius 0·33 μ) unter normalen Umständen mit einer Abstossungssphäre von der Grössenordnung des 1·7fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schliesslich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die Gummiguttlösung schwach angesäuert (beiläufig 0·01-norm.), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stossen; wird sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung geraten. Die „Adagulation" an der Glaswand, welche von L. Brillouin[2]) zum Nachweis der Diffusion benutzt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alledem kommt natürlich ausser jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstossen der Teilchen bewirkt, andererseits aber deren dauernder Vereinigung entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter anderem als Brownsche Bewegung kundgibt. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (d. h. bei einem bestimmten Kolloid nur von der Temperatur, aber sonst von keinen anderen Umständen abhängige) Grösse, welche somit für die durch Elektrolytzusatz hervorgerufene Koagulationstendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedbergs Messungen[3]) direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brownschen Bewegung durch Elektrolytzusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Grössenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brownschen Bewegung zurückführen.

---

[1]) J. Perrin, Compt. rend. 158, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. 158, 1171, 1341 (1914).

[2]) Ann. Chim. Phys. 27, 412 (1912). Vgl auch M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263 (1915) und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht.

[3]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 1912, S. 105.



Dies bezieht sich auch auf N. Pappadàs Überlegungen[1]), denen zufolge die Stösse der diffundierenden Ionen eine Hemmung der Brownschen Bewegung und hierdurch die Koagulation hervorrufen sollten. Dass, wie Pappadà gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen anorganischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie; die Molekularkinetik lehrt ja bekanntlich, dass die kinetische Energie aller Anionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich gross ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Grössenunterschieden der Ionen (samt Wasserhüllen) und ihrem verschiedenen Bewegungswiderstand.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die Grundannahme[2]) der im folgenden darzulegenden Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich um die bei vollständiger Teilchenentladung eintretende Koagulation, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer gewissen Anziehungssphäre umgeben wird, so dass ein zweites Teilchen seine Brownschen Bewegungen ungestört ausführt, so lange es sich ausserhalb jenes Bereiches befindet, aber sich für immer mit jenem vereinigt, sobald es in seinen Bereich gerät. Es werden also die zweifellos kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; voraussichtlich dürfte dies keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Grösse und Verteilung der Kräfte, sondern nur auf die Grösse des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, inwieweit sie kapillarer oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen usw., werden also hierbei gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiterer experimenteller Arbeit und einer zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. Es wird also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie formuliert, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien und benutzen diese

[1]) Vgl. z. B. N. Pappadà, Kolloid-Zeitschr. 9, 265 (1911).

[2]) Wie erwähnt, wurde mir dieselbe zuerst brieflich von R. Zsigmondy vorgeschlagen; ich schloss mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht, und eine nur wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.



Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Atome gewiss keine Kugeln sondern komplizierte, aus Elektronen und „Kernen“ aufgebaute Gebilde sind.

III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung[1]) der Doppelschicht eintretenden, kurz gesagt „raschen“, Koagulation soll im folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, dass es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus lauter gleich grossen, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeinheit mit ν_0 bezeichnet werde. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst momentan und gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt $t = 0$ ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R versehen worden. Es wird von nun an seine Brownschen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, wo — eben infolge jener Bewegungen — der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in seine Anziehungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar infolge Zusammenlagerung ein unteilbares Ganze bilden, welches seine Brownschen Bewegungen mit einer der Vergrösserung des Volumens entsprechenden, verminderten Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung zweier doppelter oder eines dreifachen und eines einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise würde der Koagulationsprozess fortschreiten, bis sich die ganze zerteilte Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat, wenn nicht vorher durch die Schwerkraft eine Sedimentation der Aggregate herbeigeführt würde.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ der zur Zeit t existierenden einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angabe der Grössen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl ν_0, der Grösse des Wirkungsradius R und der Geschwindigkeitskonstante D der Brownschen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsachen ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Grössen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen: $\nu_0 \sim l^{-3}$; $R \sim l$; $D \sim l^2 t^{-1}$ ersieht man nämlich, dass die

[1]) Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschnitt IV auseinandergesetzten Merkmale charakterisiert.



Grösse D die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt. Da der letztere auf den absoluten Koagulationsverlauf keinen Einfluss haben kann, so muss dieser notwendigerweise eine blosse Funktion des Produktes (Dt) sein. Infolgedessen muss die — bei gegebenem ν_0 und R — zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeitdauer umgekehrt proportional der Diffusionskonstante D sein.

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen falls man annimmt, was die experimentellen Resultate betreffs de Grösse R (vgl. den nächsten Abschnitt) nahelegen, dass der Wirkungsradius R von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel[1]):

$$D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a} \tag{1}$$

proportional dem Verhältnis $\frac{\mu}{\Theta}$ variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Zsigmondy diesbezüglich ausgeführten vorläufigen Versuchen.

Indem wir nun zur wirklichen Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitze eine Attraktionssphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht koagulieren.

Wie gross ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit t ein Teilchen sich an das hervorgehobene angelagert habe?

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brownschen Molekularbewegung und des Diffusionsmechanismus lösen[2]). Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Massgabe der Verteilungsformel:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\,e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx, \tag{2}$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit t eine Abszisse $x \ldots x + dx$ erreicht,

[1]) Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit Θ bezeichnet werden, um die Zweideutigkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

[2]) Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.

und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Dabei erweist sich der Koeffizient D, welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat auftritt:

$$\overline{x^2} = 2Dt \tag{3}$$

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einsteinsche Formel (1) bestimmt, von der wir später noch Gebrauch machen werden.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche vom Radius R ein jedes ankommende Teilchen festhalte, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollkommen „adsorbierend" wirke, d. h. dass an der Kugelfläche R fortwährend die Konzentration Null aufrecht erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum $t \ldots t + dt$ durch die Oberfläche der letzteren hindurchdiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brownschen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stossen und adsorbiert werden.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Grössen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl" sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist die Äquivalenz gültig, falls die Anzahl ν_0 genügend klein ist; daher nehmen wir vorderhand an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äusserst grossen Volumens V vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmässig erfüllt (Anfangskonzentration c), vom Moment $t = 0$ angefangen aber gegen die Kugelfläche $r = R$ diffundiert, woselbst von jenem Zeitpunkt an die Konzentration $u = 0$ aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2} \tag{4}$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = c\left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2}\,dz\right] \tag{5}$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Anfangs- und Grenzbedingungen

1. $u = c$ für $t = 0$, $r > R$,
2. $u = 0$ für $r = R$, $t > 0$

Genüge leistet.

Daraus ergibt sich die im Zeitraum $t \ldots t + dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge[1]):

$$J\,dt = 4\pi D R^2 \left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_R dt = 4\pi D R c\left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt \tag{6}$$

und die gesamte bis zur Zeit t eingeströmte Menge:

$$M = \int_0^t J\,dt = 4\pi D R c\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \tag{7}$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, im Raume V irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt t an die Kugel angelagert habe $\left(\text{für } c = \frac{1}{V}\right)$:

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \tag{8}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in den Bereich R **nicht** eingetreten sei, ist natürlich: $U = 1 - W$, und wenn im ganzen n-Teilchen im Raume V vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegten, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt t kein einziges von ihnen in den Bereich R gelangt sei, offenbar gleich: $(1 - W)^n$, was sich für kleine W und grosse n ersetzen lässt durch: e^{-nW}. Da nun $\frac{n}{V}$ gleich der Teilchenzahl pro Volumeinheit ν_0 ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass in jener Zeit keine Anlagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi D R \nu_0\left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]}. \tag{9}$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das zweite Glied der Klammer weglassen, indem

[1]) Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter den Sättigungspunkt abgekühlten Wassertröpfchen niederschlägt.

wir annehmen, dass wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung $t \gg \frac{R^2}{D}$ erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondys betrug die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit[1]) jenes Zusatzgliedes illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach (6) zu schliessen ist, dass die Wahrscheinlichkeit w einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus $4\pi DR$ und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für $r = \infty$) herrschenden Teilchenzahl ν_0 pro Volumeinheit:

$$w = 4\pi DR\nu_0. \tag{10}$$

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl ν_0 derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber gegenseitig nicht beeinflussen dürften, also in relativ grossen Entfernungen voneinander sein müssten), so wäre zu schliessen, dass zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei gebliebenen einfachen Primärteilchen ν_1 beträgt:

$$\nu_1 = \nu_0 e^{-4\pi DR\nu_0 t} \tag{11}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-d\nu_1 = 4\pi DR\nu_0\nu_1 dt,$$

d. h. die prozentuale Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen[2]) wäre gegeben durch:

[1]) Die Vernachlässigung des Zusatzgliedes ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl ν_0 zeitlich variabel ist, falls nur die Änderung von ν_0 genügend langsam erfolgt, d. h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer $\frac{R^2}{D}$. Im folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, dass die reziproke Koagulationszeit $\frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0$ sehr klein sei im Vergleich zu $\frac{D}{R^2}$, was darauf hinauskommt, dass $4\pi R^3\nu_0 \ll 1$ sei, eine Bedingung, die höchstens für äusserst konzentrierte Lösungen ungültig sein dürfte.

[2]) Hiermit ist die vorher berührte Schwierigkeit beseitigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich — in Übereinstimmung mit dem Früheren — nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit w für eine Anlagerung an ein Teilchen schlechtweg allgemein gleich $4\pi DR\nu_0$ [Gleichung (10)] zu setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusionsprozesses im Falle mehrfacher Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne ν_1, welche bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erfahren haben, und das gibt gerade jene Wahrscheinlichkeit, die uns interessiert, wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen



$$-\frac{d\nu_1}{\nu_1} = 4\pi D R \nu_0 dt. \tag{12}$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt anstossenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen festgehalten wird, und dass in seiner weiteren Umgebung die anfänglich gegebene Teilchenzahl ν_1 aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. indem man ν_0 durch ν_1 ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung resultieren:

$$\frac{1}{\nu_1^2}\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi D R, \tag{13}$$

welche das Infegral ergäbe:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}. \tag{14}$$

Der zeitliche Verlauf würde also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten:

$$T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0} \tag{15}$$

abhängen, welchen wir fortan kurz als „Koagulationszeit“ bezeichnen werden.

An dieser Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

1. die Eigenbewegung des hervorgehobenen Teilchens,
2. den koagulierenden Einfluss der mehrfachen Teilchen.

Da das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brownschen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muss man bei Verlegung des Koordinatenanfangspunktes in seinen Mittelpunkt die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig voneinander Brownsche Molekularbewegungen nach Massgabe der Diffusionskonstanten D_1, D_2 ausführen,

---

handelt. Mit anderen Worten: die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer erstmaligen Anlagerung an das hervorgehobene Teilchen bezieht.

wiederum eine Brownsche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit t erreichte Verschiebung aus der Ruhelage $\xi \dots \xi + d\xi$ betrage, resultiert als Produkt der voneinander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um x, das andere um $\xi + x$ verschoben habe, welche sich laut Gleichung (2) darstellen, als:

$$W(\xi)\,d\xi = \int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx\,W(\xi + x)\,d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t\sqrt{D_1 D_2}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t} - \frac{(\xi + x)^2}{4D_1 t}}\,dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1 + D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1 + D_2)}}\,d\xi\,.$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten $D_1 + D_2$ anstatt D. Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist $D_1 = D_2$ und die Berücksichtigung der beiderseitigen Bewegungen muss also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen. Mithin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2t}{T}}\,. \tag{16}$$

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik konnte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwarten, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, dass eine Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammentreffen mit zwei-, drei- und mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form $4\pi D_{1n} R_{1n} \nu_n$ gegeben sein, wobei D_{1n} eine Abkürzung ist für $D_{1n} = D_1 + D_n$ und R_{1n} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsgebiet zwischen einem einfachen und einem n-fachen Teilchen entspricht. Im ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} = -D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - \cdots. \tag{17$_1$}$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem aus je zwei verschwindenden Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{22} R_{22} \nu_2^2 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 . \quad (17)_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem doppelten:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} = D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - \cdots . \quad (17)_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} \nu_2^2 + D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{14} R_{14} \nu_1 \nu_4 - \cdots \text{ usw.} \quad (17)_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht. dass die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11} R_{11}$ — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Messungen Zsigmondys der Fall war, so hat übrigens eine dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der Einfluss der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Grössenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radien zusammen, so ist die natürlichste Annahme — analog wie bei der Betrachtung der molekularen Zusammenstösse in der Gastheorie —:

$$R_{ik} = {}^1/_2 (R_i + R_k) .$$

Ist R gleich dem Kugeldurchmesser, so heisst das, dass die Teilchen sich bei Berührung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2} (D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k} . \quad (18)$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also derselbe Wert:

$$D_{ik} R_{ik} = 2DR,$$

welcher von vornherein für $D_{11} R_{11}$ angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Grössenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigermassen verschiedenem Radienverhältnis die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Koeffizienten[1]):

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha \tag{19}$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_1\nu_2 - \nu_2^2 - \nu_2\nu_3 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_1\nu_3 - \nu_2\nu_3 - \nu_3^2 - \cdots, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_4}{dt} &= \frac{\nu_2^2}{2} + \nu_1\nu_3 - \nu_1\nu_4 - \nu_2\nu_4 - \cdots.
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \cdots = \Sigma\nu \tag{21}$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1\Sigma\nu, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2\Sigma\nu, \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1\nu_2 - \nu_3\Sigma\nu, \\
&\ldots\ldots\ldots \\
\frac{1}{2\alpha}\frac{d\nu_k}{dt} &= \frac{1}{2}[\nu_1\nu_{k-1} + \nu_2\nu_{k-2} + \nu_3\nu_{k-3} + \cdots \nu_{k-1}\nu_1] - \nu_k\Sigma\nu
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für $\Sigma\nu$:

[1]) Streng genommen wäre allerdings die gegenseitige Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen grösser als jene gleich grosser Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Grössenunterschiede zu tun hat. Betreffs der Modifikationen in Fällen, wo die Beziehung (19) nicht gültig ist, vgl. auch Anm. S. 153.

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\Sigma\nu}{dt} = -(\Sigma\nu)^2,$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+4\pi D R\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1+\frac{t}{T}}. \tag{23}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1+\alpha\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1+4\pi D R\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{\left[1+\frac{t}{T}\right]^2},\\
\nu_2 &= \nu_0\frac{\alpha\nu_0 t}{[1+\alpha\nu_0 t]^3},\\
\nu_3 &= \nu_0\frac{[\alpha\nu_0 t]^2}{[1+\alpha\nu_0 t]^4},\\
\nu_k &= \nu_0\frac{[\alpha\nu_0 t]^{k-1}}{[1+\alpha\nu_0 t]^{k+1}}.
\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen $\Sigma\nu$ nach Massgabe der einfachen Reaktionsgleichung zweiter Ordnung (23) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit $T = \frac{1}{\alpha\nu_0}$ nur noch ein Viertel der Anfangszahl ν_0 beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfänglich am raschesten, und erreicht zur Zeit $^1/_2 T$ den Maximalwert $\nu_2 = {}^4/_{27}\nu_0$, worauf sie wieder in beschleunigtem Masse abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ... k-fachen Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$$\nu_k = 4\nu_0\frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$$

in immer weiter entlegenen Zeitpunkten:

$$t = \frac{k-1}{2}T.$$

Die graphische Darstellung (Fig. 1) der relativen Teilchenzahlen $\frac{\Sigma\nu}{\nu_0}, \frac{\nu_1}{\nu_0}, \frac{\nu_2}{\nu_0}, \frac{\nu_3}{\nu_0}$, in Abhängigkeit von der Zeit $\frac{t}{T}$, gibt ein recht übersichtliches Bild des ganzen theoretisch vorauszusehenden Koagulationsvorganges.

Wird also die Zeit im Maßstab der Koagulationszeit T als Einheit aufgetragen, so sind die in Relativwerten der Teilchenzahlen ausge-

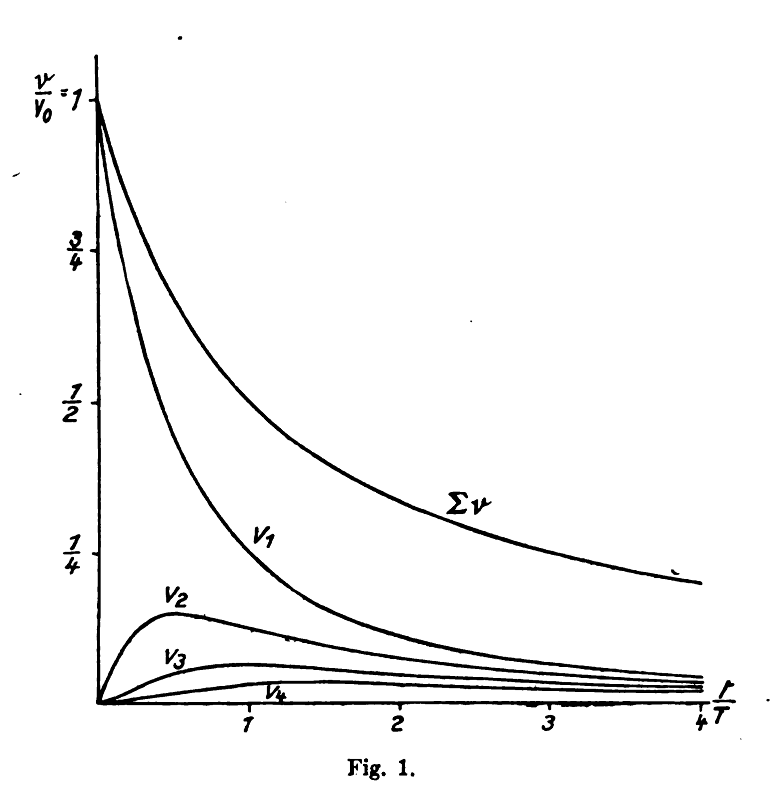


Fig. 1.

drückten Koagulationskurven von der Art und Grösse der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, der Temperatur usw. unabhängig, vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt. In praktischer Hinsicht ist hierbei der Umstand bemerkenswert, dass sich die Koagulationszeit T einer gegebenen Lösung durch Verdünnen derselben beliebig verlängern lässt, trotzdem es sich um „rasche“ Koagulation handelt, da T mit ν_0 direkt proportional sein muss, ferner, dass T auch in hohem Masse von der Art der Teilchen und des Mediums abhängig ist.

IV. Vergleich mit Zsigmondys Messungen.

Den Anlass zum Ausbau der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondys gebildet, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation in sehr homogenen kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolytzusatzes quantitativ verfolgt wurde. Die Bedeutung des letzteren Umstandes wird durch einige, mir von Zsigmondy mitgeteilte Beobachtungen erläutert, denen zufolge zur Erzielung eines bestimmten, durch den Farbenumschlag Rot-Violettrot äusserlich gekennzeichneten Koagulationsgrades folgende Zeiten T bei verschiedenen $NaCl$ Konzentrationen c erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500[1]	Millimol i. Liter
T	>150	12	7·2	7	7	6	6·5	7·5	7	Sekunden

Da zu den eigentlichen Messungen eine Konzentration von 100 Millimol verwendet wurde, beziehen sich jene Versuche auf die „rasche" Koagulation, bei welcher die Geschwindigkeit des Prozesses von der Konzentration unabhängig erscheint. Durch letzteren Umstand unterscheiden sich dieselben also sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reissigs und A. Galeckis[2]), bei welchen der mehrere Tage dauernde, durch geringen Elektrolytzusatz bewirkte Koagulationsprozess mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte grosse Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da sonst die scheinbare Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammenlagerung unsichtbar kleiner Teilchen zu sichtbaren im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Gleichförmigkeit sehr erwünscht, weil sie eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht, indem sich die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einfachen grünen Primärteilchen bezogen, welche sich in homogenen Lösungen von den weit heller und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.

Angesichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die

[1]) Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei sehr hohem Elektrolytgehalt wurde infolge Zähigkeitserhöhung eine Verlangsamung der Koagulation beobachtet.

[2]) Loc. cit. S. 131.

Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand er darin, dass der Koagulationsprozess nach einem gewissen Zeitraum durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären lässt, mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen ν_1 in willkürlichem Masse; mit Hilfe des Wertes für $t = 0$ wurden ausser denselben die nach Formel $(24)_1$ zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit:

$$\frac{1}{T} = 4\pi D R \nu_0 = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_{10}}{\nu_1}} - 1\right] \qquad (25)$$

ermittelt und in der dritten Reihe zusammengestellt; in der vierten

Versuch D.

$\nu_0 = 0{\cdot}80 \,.\, 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·93	—	1·93
2	1·42	(0·083)	1·71
10	1·17	0·0286	1·14
20	0·75	0·0302	0·76
30	0·52	0·0309	0·53

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$.

Versuch E.

$\nu_0 = 0{\cdot}552 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
2	1·35	(0·105)	1·65
5	1·19	(0·058)	1·31
10	0·89	0·0490	0·93
20	0·52	0·0475	0·54
40	0·29	0·0403	0·25

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$.

Versuch F.

$\nu_0 = 0{\cdot}27 . 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2 . 10^{-7}$ cm.

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1·97	—	1·97
3	1·56	(0·040)	1·76
20	1·02	0·0195	1·04
40	0·66	0·0183	0·64
40	0·76 (?)	(0·0153)	0·64
60	0·44	0·0187	0·44
80	0·49 (?)	(0·0126)	0·31

Mittel: $\frac{1}{T} = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$.

Reihe finden sich die sodann nach $(24)_1$ mit Hilfe des Mittelwertes von $\frac{1}{T}$ zurückberechneten ν_1-Werte.

Den Umstand, dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe herausfallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben (S. 141), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unstatthaft, da eine Kontrolle mit Hilfe der a. a. O. angeführten Bedingung lehrt, dass der Fehler hier ganz unmerklich sein muss. Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und das Inwirkungtreten desselben doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Moment entsprach als die angegebenen Zeitpunkte.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten $\frac{1}{T}$ unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zsigmondy als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesen Ausnahmen stimmen sonst, wie man sieht, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen ν_1 in recht befriedigender Weise mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, da man aus den T-Werten auf Grund der experimentell gegebenen ν_0-Werte auch quantitative Schlüsse über die Grösse der von uns angenommenen Wirkungssphären R ziehen kann. Aus (1) und (15) erhält

man nämlich für das Verhältnis des Wirkungsradius R zum Teilchenradius r:

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\mu}{2\nu_0} \frac{1}{T}. \tag{26}$$

Die hiernach berechneten Werte $\frac{R}{r}$ schwanken in jenen Versuchsreihen von 1·40 bis 3·12. Würde $\frac{R}{r} = 2$ sein, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Es zeigt sich also, dass jene Goldkörnchen bei vollständiger elektrischer Entladung in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären besitzen. Kleinere Werte als 2 würde allerdings unsere bisherige Theorie überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können als der Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, dass scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten R-Wertes ist, oder ob da zufällige experimentelle Fehlerquellen mitgespielt haben, wage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Grösse der Wirkungssphäre, dem Teilchenradius, der Elektrolytkonzentration usw. ausdrückt. Jedenfalls können Zsigmondys Versuche als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihren wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den von Zsigmondy experimentell untersuchten Grenzfall der „raschen" Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, dass sie auch Erscheinungen der „langsamen" (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt dass man sich auf Betrachtung des Vorganges beschränkt, wie er in grösserer Entfernung vom Gleichgewichtszustand stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit diesbezüglichen experimentellen Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zugrunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.



Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschicht seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre so weit abgeschwächt, dass von den unmittelbaren Zusammenstössen der Teilchen nur ein gewisser — von der Elektrolytkonzentration abhängiger — Bruchteil eine sofortige Verbindung derselben bewirkt. Dann übersieht man leicht, dass alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation gültig bleiben, falls man darin einfach $\alpha = 4\pi RD$ ersetzt durch:

$$\alpha = 8\pi r D\varepsilon = \frac{4}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo ε einen der Grösse jenes Bruchteiles entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig. 1 bestimmt; sie wären also für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts affin, d. h. sie liessen sich dadurch zur Deckung bringen, dass man als Ordinaten die relativen Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar letztere in dem von ε und ν_0 abhängigen Maßstab der „Koagulationszeiten":

$$T = \frac{3}{4}\frac{N\mu}{H\Theta}\frac{1}{\varepsilon\nu_0} \tag{27}$$

aufträgt.

Dabei ist wohl zu beachten, dass das Ähnlichkeitsgesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23) und (24). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, müsste die Ähnlichkeit in bezug auf beide Variabeln ε und ν_0 bestehen, obwohl dann die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig. 1 verschieden sein könnte. Dies ersieht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), welche nun die allgemeine Gestalt annehmen würden:

$$\frac{d\nu_k}{dt} = \varepsilon \sum_1 A_{ih}\nu_i\nu_h - \varepsilon \sum_2 B_{ik}\nu_i\nu_k\,,$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, während die Koeffizienten A_{ih}, B_{ik} irgend welche Funktionen der Grösse, Gestalt und der Indizes i, h, k sein mögen.

Führt man die neuen Variabeln $\varepsilon\nu_0 t = \vartheta$; $\frac{\nu_k}{\nu_0} = n_k$; usw. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta}=\sum_1 A_{ik}n_in_h-\sum_2 B_{ik}n_in_k,$$

welche von ν_0, ε unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt — welches übrigens von (24) merklich abweichen könnte.

Die Ähnlichkeit der für bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedene Kolloidkonzentrationen geltenden Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor ε selber eine Funktion der Indizes i, k wäre, d. h. wenn beispielsweise grössere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe eine verhältnismässig grössere Koagulationswirkung hätten als die Einzelteilchen[1]) — wobei aber dann der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein unähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z. B. Sven Odéns Schwefelsole) ist derartiges sicher festgestellt, allerdings gehen letztere weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auftreten, namentlich bei Vorgängen, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind[2]).

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolytgehalt, welcher die Grösse des ε bedingt, selber während des Prozesses keine merkliche Änderung erfahre. Wahrscheinlich dürften die Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einzuschränken sein, in welchen die Ionenmenge, welche durch die koagulierenden Teilchen adsorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäss H. R. Kruyt und J. van der Spek und J. Gann[3]) wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und or-

[1]) Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius R der als annähernd gültig angenommenen Beziehung (19) nicht Genüge leistet.

[2]) Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegener [Kolloid-Zeitschrift 8, 227 (1911)] und A. Galecki (a. a. O.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen lieber an grössere anlagern würden als an gleich grosse. Inwiefern diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetz entspricht, wäre übrigens noch durch genaue Kontrolle des Inhomogenitätsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grade von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muss.

[3]) H. R. Kruyt u. J. van der Spek, Versl. Akad. Amsterdam 1915, p. 1104; J. Gann, Kolloid-Beihefte 8, 113 (1916).

ganischen Ionen im allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartige Komplikationen des Koagulationsverlaufs sind insbesondere in Ganns später zu besprechender Arbeit zutage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen[1]) bisher auf diesem Gebiete nicht derart angewendet worden ist, dass ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir im folgenden das mittels anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor allem zwei Methoden in Betracht.

VI. Vergleich mit H. Paines Messungen.

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit[2]) ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Bredigschen $Cu(OH)_2$-Solen, indem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heisse Methode), oder indem er das Abscheiden mittels mässigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte.

Er fand, dass die „Koagulationskurven" zusammenfielen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkürzt oder vergrössert, aufgetragen wurden. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren umgekehrt proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration c in der Lösung.

Dies stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir den Wirksamkeitskoeffizienten ε proportional c^5 oder c^6 annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Freundlich und Ishizaka und Gann in anderen Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge

[1]) Die in anderer Hinsicht interessante Arbeit A. Galeckis kommt hier aus dem S. 148 berührten Grunde (Ungleichförmigkeit der Teilchen) nicht in Betracht.

[2]) H. Paine, Kolloidchem. Beihefte **4**, 24 (1912); Kolloid-Zeitschrift **11**, 115 (1912).



desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr wesentlich[1]) beeinflusst wird (vgl. S. 148). Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von c so äusserst empfindlich ist.

Es wäre äusserst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten ε von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell festzustellen, was durch jene Ähnlichkeitsgesetze in einfacher Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

Paines Messungen ergaben überdies noch ein recht merkwürdiges Ergebnis: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, recht beträchtliche „Inkubationszeit" verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve P (Fig. 2) erinnert an autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter, Lottermoser u. a. in dem Koagulationsprozess einen autokatalytischen Vorgang vermutet, eine Anschauungsweise, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick erscheint die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der „kalten" Methode Paines genauer, welche auf Abscheidung des Koagulums durch Umrühren beruht, und versuchen wir, den Einfluss der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in „lamellarer" Strömung parallel zu X entlang der YZ-Ebene begriffen.

Infolge der gegenseitigen, scherenden Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müssten dann Zusammenstösse zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dieselben keine Brownschen Bewegungen ausführen würden, und zwar kann deren Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, indem man sich ein Teilchen im Koordinatenanfang unbeweglich denkt, mit einer seinem Durchmesser R gleichen Wirkungssphäre versehen, während die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt

[1]) Auch bei eventuell eintretender Umladung würde das Potenzgesetz nicht für den ganzen Koagulationsverlauf gültig sein.

das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}$, so ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$ die Geschwindigkeit der Schicht $z \ldots z + dz$, von welcher der Teil $2dz\sqrt{R^2 - z^2}$ in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstossenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4\frac{\partial u}{\partial z}\nu\int_0^R z\sqrt{R^2 - z^2}\,dz = 4\frac{\partial u}{\partial z}R^3\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\sin\varphi\,d\varphi = \frac{4}{3}R^3\nu\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Die relative Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brownschen Molekularbewegung (10) und (19), ist also ihrer Grössenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^2}{D} = \frac{4r^3\mu}{\frac{H\Theta}{N}}\frac{\partial u}{\partial z}. \tag{28}$$

Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengrösse ab. Nehmen wir z. B. für Zsigmondys Goldlösungen ($r = 2{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$ cm) ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ an, so würde sich β von der Grössenordnung 10^{-5} ergeben, aber schon für $r = 1\mu$ würde $\beta = 1$ folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mässiges Umrühren ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Amikronen und Submikronen, aber es vergrössert in ausserordentlichem Masse die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Paine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muss, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Grössengrad in merklicher Anzahl bilden[1]). Um sich eine wenn auch rohe Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen, welche aus mehr als k Primärteilchen bestehen, wobei k eine grosse Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz würde dann gemäss unseren Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrucke:

$$y = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \cdots k\nu_k = 1 - \left(\frac{t}{t+T}\right)^k\left[1 + \frac{kt}{t+T}\right],$$

[1]) Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäussert, finden sich auch bei Paine.

welcher für grosse Werte der Zahl k und des Verhältnisses $\frac{t}{T}$ übergeht in:

$$\lim y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}}, \tag{29}$$

wenn die Grösse $\frac{t}{T}$ mit x bezeichnet wird. Die (punktierte) Kurve y (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichnete (P), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint, und durch einen der Abszisse $x = {}^1/_3$ entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

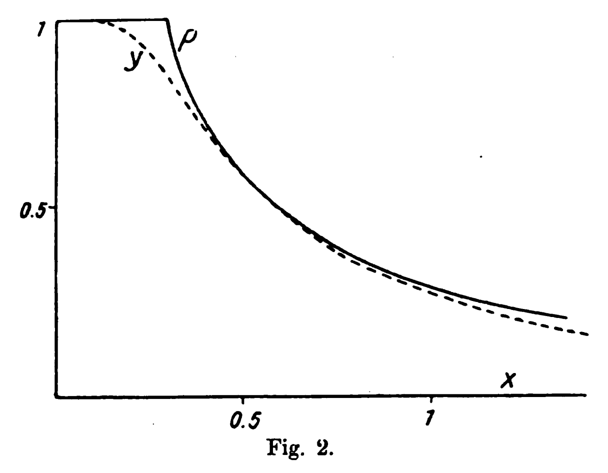


Fig. 2.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber so viel kann man wohl sagen, dass sich die Existenz der Inkubationszeit und der allgemeine Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz ungezwungen erklären.

VII. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

Die Methode, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der sukzessiven Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate derselben im allgemeinen zu ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paines. Freundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes $Al(OH)_3$-Sol die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit

ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren, in der Art, wie dies auch unsere „einfachste" Theorie erwarten lässt. Durch die schöne, noch viel ausführlichere Untersuchung desselben Gegenstandes von Gann ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, indem die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen, schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit deren starker Adsorbierbarkeit zusammenhängen dürften oder auch vielleicht auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengrösse beruhen könnten (vgl. S. 153).

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzips wäre zufolge Ganns Messungen[1]) überhaupt unzutreffend, indem für verschiedenen Kolloidgehalt keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; insbesondere verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkerer Konzentration ganz unmerklich. Es gelingt auch nicht, jene Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Freundlich und Ishizaka Gleichungen der Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = kt(1 + bx)(1 - x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k't(1 + b'x)(1 - x) \tag{30}$$

benutzten, finden Gann und Freundlich, dass dieselben für einen grösseren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend sind, und verwenden für den Anfang jedes Versuches, von ca. 10 bis 60 % Viskositätsänderung (also mit Ausschluss des ersten Stadiums!) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 + b_1 x)(1 - x), \tag{31$_1$}$$

dagegen für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1 + b_2 x)(1 - x)^2, \tag{31$_2$}$$

bzw., bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1 - x)^2. \tag{31$_3$}$$

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20 % be-

[1]) Vgl. insbesondere S. 85—89 und S. 108—114.

tragende Schwankungen der Konstanten k auf. Dieselben scheinen sonst wenig von der Konzentration abzuhängen, aber eine formelmässige Zusammenfassung des ganzen, auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurückkommen, aber vor allem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gemäss dem im I. Abschnitt Gesagten sehr naheliegend: weil die Viskosität[1]) kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension von Teilchen gewisser Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung, bezogen auf Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte $\left[x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_\infty - \mu_2}\right]$, zwar nicht als rationelles Mass, aber doch als Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustandes für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar. Nun gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei grösserer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben ausser Zweifel[2]). Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einsteins diesbezügliche Annäherungsrechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Zähigkeitszunahme $\mu - \mu_0$ zum Gehalt g (die Zahlen der dritten Reihe der nebenstehenden Tabelle) fortwährend steigt:

g	0	1·1	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1·000	1·260	1·429	1·575	1·837	2·175	2·897
$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 g}$	—	0·236	0·286	0·287	0·335	0·392	0·474

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einsteinsche Formel:

$$\mu = \mu_0 [1 + {}^5/_2 \varphi] \tag{32}$$

[1]) Gewisse Zweifel diesbezüglich scheinen auch Gann und Freundlich aufgestiegen zu sein. Dazu kommt noch die grosse Verschiedenheit der Resultate, welche bei koagulierenden Kolloiden mittels der verschiedenen Methoden erhalten werden (vgl. Ganns Arbeit).

[2]) Vgl. M. v. Smoluchowski, Kolloid-Zeitschrift 18, 190 (1916).

gelten sollte, welche die Viskosität μ als Funktion des Volumens φ ausdrückt, welches die in 1 ccm der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei grösseren φ-Werten die höheren Potenzen von φ, welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme $\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$ eine vorderhand unbekannte Funktion $F(\varphi)$ des „wirksamen Volumens" φ.

Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein grösseres Volumen einnehmen (dasselbe „stabilisieren") als die Teilchensubstanz selbst, dass also das φ-Volumen sich vergrössert, in dem Masse als einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblicke, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen $\frac{\nu_2}{\nu_1}, \frac{\nu_3}{\nu_1} \cdots \frac{\nu_k}{\nu_1}$ gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina φ im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen ν_0, stehen.

Da andererseits jene Verhältnisse $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ usw. gemäss den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters $\frac{1}{T} = \frac{4HT}{3N\mu} \varepsilon \nu_0$ sind, folgt, dass die Viskosität als Funktion der Zeit und der Anfangskonzentration des Kolloids gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[\nu_0 \Phi(\nu_0 t)]. \tag{33}$$

Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produkts aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden „wirksamen Volumens" $\frac{\varphi}{\nu_0} = \Phi$, welches wir kurz als „reduziertes" Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl ν_0, welches man als „reduzierte" Zeit ϑ bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen F und Φ ermöglichen, und dies habe ich an den von Gann angegebenen Tabellen 14—21 auszuführen versucht, indem ich die Funktion F in der annähernden Form:

$$F(\varphi) = \mu_0 [1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2]$$

annahm und dieselbe für den Koagulationsendzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolumens $\nu_0 \Phi(\nu_0 t_\infty)$ — welche

ja dem Gehalte proportional sein müssen — mittels der für die zwei Gehalte 1·1 g und 4 g angegebenen Endwerte μ_∞ berechnete. Es ergab sich:

$$\alpha = 0{\cdot}146; \quad \beta = 0{\cdot}082.$$

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden μ_∞-Werte wirklich vollständiger Koagulation entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Gehalt 1·1 g fast viermal so lange zu warten hat als beim Gehalt 4 g, damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zähigkeitskurven [ausgedrückt in φ als Funktion von ϑ] ersieht man, dass zur Zeit $t = 90$ Minuten beim Gehalt 1·1 noch nicht der Endwert von φ, sondern erst 0·893 desselben erreicht waren. Führt man eine dementsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion F in der Form:

$$F = \mu = \mu_0 [1 + 0{\cdot}198\varphi + 0{\cdot}069\varphi^2]. \tag{34}$$

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Zähigkeitswert μ das zugehörige wirksame Volumen φ berechnet und die durch den Gehalt g dividierten Zahlen φ — welche somit relative Werte des reduzierten Volumens Φ bilden — mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten ϑ zusammengestellt. Es zeigte sich, dass trotz der enormen Verschiedenheiten in den für verschiedene Konzentrationen geltenden Zähigkeitskurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen Φ und der reduzierten Zeit ϑ besteht. Als Beispiel seien die zwei extremen, auf den Gehalt 1·1 und 4·0 bezüglichen Tabellen angeführt (wobei die Zähigkeiten durch die direkt beobachteten Ausflusszeiten ersetzt sind).

Gehalt: 1·1 g.

t	μ	ϑ	Φ_{rd}
0	52·4	0	0·138
2	53·0	2·2	0·185
5	54·4	5·5	0·297
10	57·0	11	0·470
15	59·2	16·5	0·615
22	60·6	24·2	0·698
30	61·8	33·0	0·767
40	62·8	44·0	0·825
50	63·2	55·0	0·845
60	63·6	66·0	0·867
75	63·9	82·5	0·884
90	64·0	99·0	0·888

Gehalt: 4·0 g.

t	μ	ϑ	Φ_{rd}
0	56·7	0	0·125
2	77·7	8	0·421
5	109·0	20	0·721
10	119·6	40	0·805
15	125·8	60	0·852
22	129·8	88	0·881
30	132·0	120	0·896
40	135·4	160	0·921
60	139·2	240	0·946
180	147·2	720	1·000

Nur die auf den Gehalt 2·0 g bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmässigen Bilde erheblich heraus (wie übrigens schon in der Tabelle S. 159 ersichtlich), was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zu-

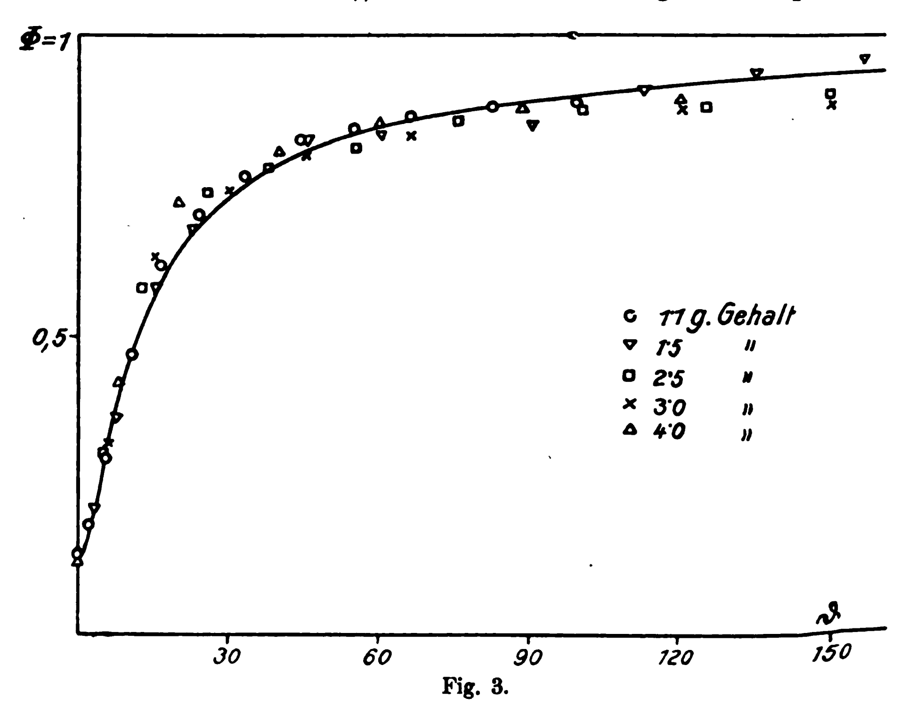


Fig. 3.

zuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die Werte des Gehaltes 1·1, 1·5, 2·5, 3·0, 4·0 g bezüglichen Φ, ϑ Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. Als angenäherter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve:

$$\Phi = 0{\cdot}131 + 0{\cdot}869 \left[\frac{\vartheta}{\vartheta + 3{\cdot}94}\right]^3 \qquad (35)$$

eingezeichnet, auf welche wir sofort zu sprechen kommen.

Mit Aufwand grösserer Rechenarbeit liessen sich die Koeffizienten in den beiden empirischen Formeln gewiss noch passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Ähnlichkeitsgesetzes klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven bis zur Unkenntlichkeit verhüllt war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Geltung kommt, sei noch bemerkt, dass die angenommene gemeinsame reduzierte Kurve (35) im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann rasch ansteigt und für den Wert $\vartheta = 3{\cdot}94$ einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an autokatalytische Reaktionskurven, und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäusserte Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation tatsächlich autokatalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, dass ein solcher Schluss nicht notwendig ist, wollen wir zeigen, dass auch unsere Formeln (24), welche nichts mit Autokatalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ableiten lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volumen" in einem bestimmten Verhältnis $\left(\frac{3\sqrt{2}}{\pi}\text{mal}\right)$ grösser als das Substanzvolumen, und zwar besteht das Zusatzvolumen aus lauter kongruenten Raumteilen von gewisser, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volumen eines solchen Raumteiles mit σ, das Kugelvolumen mit ω bezeichnet, so kann als „wirksames Volumen" eines Aggregates von vier Kugeln die Grösse $4\omega + \sigma$ angesehen werden, als Volumen von fünf Kugeln: $5\omega + 2\sigma$; sechs Kugeln: $6\omega + 3\sigma$ usw., indem jedesmal bei Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs $\omega + \sigma$ in Rechnung zu stellen ist.

Das gesamte wirksame Volumen des Kolloids, welches die Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ enthält, wäre demnach, mit Benutzung von (24):

$$\varphi = (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)\,\omega + \nu_4(4\omega + \sigma) + \nu_5(5\omega + 2\sigma) + \\ + \nu_6(6\omega + 3\sigma) + \cdots$$

$$= \omega \Sigma k \nu_k + \sigma \Sigma k \nu_{k+3} = \omega \nu_0 + \sigma \nu_0 \left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

und für das reduzierte Volumen:

$$\Phi = \omega + \sigma \left[\frac{t}{t+T}\right]^3 \tag{36}$$

würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ableiten wie jene (35), welche wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Ganns fanden.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen grösseren Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner t, unzureichend sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen koagulierende Kolloide wie $Al(OH)_3$ gewiss nicht anwenden lässt. Der prozentuell so bedeutende Einfluss[1]) des Gehaltes auf die Zähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, dass schon das wirksame Volumen der Primärteilchen ca. 50mal grösser war als ihr Eigenvolumen, und der Wert des Verhältnisses $\frac{\sigma}{\omega}$ zeigt, dass auch der Volumzuwachs während der Koagulation der Teilchen weit grösser ist, als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen um die Teilchen annimmt, oder was mir plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zähigkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen autokatalytischen Mechanismus der Koagulation bildet, und dass sich die systematischen Messungen von J. Gann in ganz ungezwungener Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, dass aber eine unmittelbare mathematische Formulierung desselben wohl empirische Interpolationsformeln liefern, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

---

[1]) Denn das Glied $0{\cdot}198\varphi$ der Formel (34) entspricht dem Glied $^5/_2\varphi$ der Formel (32) Einsteins, also beträgt das wirksame Volumen: $\varphi = 0{\cdot}0792\,\Phi$. Bei einem Gehalt 1·1 g $Al(OH)_3$ im Liter war somit $\varphi = 0{\cdot}012$, während das Eigenvolumen nur $\varphi = 0{\cdot}0005$ sein konnte; es dient das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.

Doch scheint mir diese, durch ihre leichte und allgemeine Anwendbarkeit bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. Erweisen sich die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitsprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte ε durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gann und Freundlich in jener Arbeit getan, indem sie die stark vom Elektrolytgehalt c abhängige Konstante k_1 der empirischen Formel $(31)_1$ als Geschwindigkeitskonstante auffassten und die so gefundene Beziehung zwischen k_1 und c schliesslich durch zweikonstantige Formeln: $k_1 = \varkappa c^p$ [mit Exponenten $2 < p < 8$] ausdrückten.

Es erscheint aber zweckmässiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verwischen kann, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten[1]), welche bei verschiedenem KCl-Gehalt gewissen Viskositätswerten entsprechen, dass die Ähnlichkeit hier recht exakt besteht, und zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol i. L.-Gehalt im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{\cdot}75 : 5{\cdot}92 : 12{\cdot}7\,,$$

was mit den von Gann und Freundlich berechneten Verhältniszahlen auch angenähert übereinstimmt. Dies scheint, wie schon erwähnt, allgemein für die anorganischen einwertigen Anionen zu gelten.

Ziehen wir aber beispielsweise die auf 5 und 8 Millimol K-Salicylat bezüglichen Zahlenreihen (Tabelle 39) in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten t_5 und t_8 für die zugehörigen Viskositätswerte μ:

μ	52·4	52·5	52·9	53·8	55·0	57·7	62·0	65·7	67·4	68·7	70·1
t_5	0	12·5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
t_8	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
t_5/t_8	—	6·3	6·0	5·6	5·2	4·9	4·5	4·2	3·7	3·5	3·0

Die von jenen Autoren angewendete Berechnungsmethode hätte da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, dass hier das Verhältnis der zu gewissen Viskositätswerten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da, streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit,

[1]) a. a. O. Tabellen 16, 22, 23, 24.

und die Vergleichung der Geschwindigkeitswerte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien meistens bei mehrwertigen Ionen, indem bei denselben die schliesslich resultierenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenem Elektrolytgehalt sehr verschieden sind, und Gann und Freundlich erblicken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgiebiger Variation des Kolloid- und Elektrolytgehaltes, könnte vielleicht auch eine Entwirrung dieser komplizierteren Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

VIII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist naheliegend, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserem Verständnis näher bringen lässt. Vor allem ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer grössere, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analoges zu vergleichen, müssten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andererseits den S. 142 behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die Bildung von Doppelteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann von der weiteren Mitwirkung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess würde der Reaktionsgleichung (16) genügen.

Setzt man den Wirkungsradius gleich dem Teilchendurchmesser, so würde die Koagulationszeit $T\left(=\frac{3}{4}\frac{N}{H\Theta}\frac{\mu}{\nu_0}\right)$ bereits bei einer Teilchenzahl $\nu_0 = {}^1/_3 . 10^{-12} N$, d. i. für ${}^1/_3 . 10^{-9}$ normale wässerige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der irreversiblen chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer — 10^6- bis 10^9-mal grösserer — Grössenordnung als die entsprechenden Koagulationserscheinungen.

Formell könnte man dem Rechnung tragen, indem man einen äusserst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten ε einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstösse zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges. Während bei der raschen Koagulation die Geschwin-

digkeit ausschliesslich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird und ein jeder Zusammenstoss wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammenstoss wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient ε mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für 10° Temperaturerhöhung meist auf das 2—2·5fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit μ in der Formel für T nur eine Zunahme von ca. 20 % bewirken würde.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissociationstheorie durch Betrachtung der Gleichgewichtszustände zu der Annahme gezwungen gesehen, dass der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne „empfindliche" Bezirke beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in solcher Weise koagulieren (oder dissociieren) müssten, wie dies bei Kolloiden stattfindet. Dass aber jene empfindlichen Bezirke nur einen so minimalen Teil der Atomoberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstösse auf anderen Ursachen beruht. Jedenfalls sehen wir, dass Koagulation und chemische Reaktion zwei Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsglieder geben wird, die aber in bezug auf den inneren Mechanismus grosse, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

Zusammenfassung.

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Grösse (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmass nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen (oder Aggregate verschiedener Kategorien) zu erwarten.

II. Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wirkung treten, dass aber die Brownsche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Grösse jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

III. Für den Grenzfall „rascher" Koagulation, infolge relativ grossen

Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, Formeln (23) und (24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dieselben entsprechen in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionskinetik.

IV. Diese Formeln stehen mit vorläufigen, von Zsigmondy an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Grössenordnung der Anziehungssphäre in jenen Fällen ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht, d. h. dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Anziehung eintrete.

V. Durch Einführung der Annahme, dass von den Zusammenstössen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil ε zur Vereinigung führt, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so dass sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen H. Paines, wie auch jene, welche J. Gann bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. Die bei Verwendung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des ε von der Teilchengrösse oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen.

VII. „Rasche" Koagulation und chemische Reaktionsprozesse bilden entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzteren bewirkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, dass nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstösse zu chemischer Vereinigung führt.

Krakau, Juli 1916.

Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen.

Von

Karl Jellinek.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 16.)

Inhalt:

1. Unberechtigte Einwände gegen eine osmotisch-kinetische Theorie verdünnter Lösungen im allgemeinen. — 2. Berechtigte Einwände gegen spezielle Formen der osmotisch-kinetischen Theorie. — 3. Grundannahmen der van der Waalsschen Theorie für Gase, Flüssigkeiten und verdünnte Lösungen. — 4. Qualitative kinetische Deutung des osmotischen Druckes. — 5. Fundamentalhypothesen zur Kinetik der verdünnten fluiden Lösungen. — 6. Kinetische Ableitung des van 't Hoffschen Gesetzes $Pv = nRT$. — 7. Kinetische Ableitung der Gesetze für Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung. — 8. Kinetische Ableitung des Gesetzes für Gefrierpunktserniedrigung. — 9. Zusammenfassung und Schluss.

Man kann bekanntlich die Theorie der Lösungen vom thermodynamischen und vom kinetischen Standpunkt durchführen. Vielfach wird jedoch nur der thermodynamische Standpunkt als berechtigt anerkannt und der kinetische Standpunkt aus mehrfachen Gründen bekämpft. Wenn wir im folgenden die kinetische Theorie der Lösungen im verteidigenden Sinne behandeln, so wollen wir unser Thema bloss auf den einfachsten Fall, auf die verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten einschränken.

Während die Berechtigung der von J. H. van 't Hoff[1]) und M. Planck[2]) begründeten thermodynamischen Theorie der verdünnten Lösungen allgemein anerkannt wird, ist die von L. Boltzmann[3]), H. A. Lorentz[4]), J. D. van der Waals[5]) und Ed. Riecke[6]) begründete und in jüngster Zeit von G. Jaeger[7]) und O. Stern[8]) wesentlich ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 481—508 (1887).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 577—582 (1887); **2**, 405—414 (1888); **6**, 187 bis 189 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 474—480 (1890); **7**, 88—90 (1891).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 36—54 (1891).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 133—173 (1890).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 564—572 (1890).

[7]) Wiener Bericht (IIa) **122**, 979—992 (1913).

[8]) Inaug.-Diss. Breslau 1912.

förderte kinetische Theorie der verdünnten Lösungen sowohl im allgemeinen, als auch in ihren speziellen Formen und insbesondere in bezug auf ihren Fundamentalbegriff, den osmotischen Druck, mehr oder minder heftigen Angriffen ausgesetzt gewesen und noch ausgesetzt[1]).

Was nun zunächst die Verurteilung jeglicher kinetischer Lösungstheorie, z. B. von seiten H. L. Callendars[2]) anlangt, so sei hierzu folgendes bemerkt:

Da die Existenz der Moleküle und Atome und die kinetische Natur der Wärme infolge der Forschungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der Kolloide und der Strahlungen der verschiedensten Art mit einer ebensolchen Sicherheit erkannt sind wie die Wellennatur des Lichtes, so sind wir unbedingt gezwungen, eine Wärmebewegung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels anzunehmen und müssen auch weiter erwarten, dass sich die Molekularbewegung in den Erscheinungen der Diffusion, der Osmose, der Verdampfung, des Gefrierens u. s. f. äussert. Eine allgemeine kinetische Theorie der Lösungen wird also unbedingt zu fordern sein.

Wenn nun eventuell auch von manchen Gegnern die Berechtigung einer kinetischen Lösungstheorie im allgemeinen zugestanden wird, so wird vielfach geleugnet, dass der Fundamentalgrösse der kinetischen Lösungstheorie, nämlich dem osmotischen Druck, irgend welche Realität zukommt (L. Kahlenberg[3]).

Wir wollen zunächst einmal den osmotischen Druck an Hand von Fig. 1 definieren. Wir denken uns einen Zylinder mit undurchdring-

---

[1]) Man sehe die Rep. Brit. Assoc. 60 (1891), in welcher die 1890 in Leeds abgehaltene Diskussion über die osmotische Lösungstheorie wiedergegeben ist, an der sich J. H. van't Hoff, Sv. Arrhenius, W. Ostwald, W. Ramsay, F. M. Raoult, Sp. U. Pickering, H. E. Armstrong u. a. beteiligten; ferner die Erörterung, die sich an den Poyntingschen Versuch einer Lösungstheorie in Nature 55, 1896/97 knüpfte und in die H. E. Armstrong, loc. cit. S. 78, J. W. Gibbs, S. 461, F. F. Herroun, S. 252, Lord Kelvin, S. 273, J. Larmor, S. 545, O. J. Lodge, S. 150, Sp. U. Pickering, S. 223, J. H. Poynting, S. 33 und W. C. D. Whetham, S. 151 und 606 eingriffen; ebenso die Erörterung, die sich an die Versuche von L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **10**, 141—209 (1906) in Nature 74 (1906) anschloss und von H. E. Armstrong, S. 79, Earl of Berkeley, S. 54, 245, N. R. Campbell, S. 79, E. G. J. Hartley, S. 54, 245, L. Kahlenberg, S. 222 und W. C. D. Whetham, S. 54, 102, 295 geführt wurde; endlich sehe man die General Discussion on osmotic Pressure auf dem Meeting of the Faraday Society London 1907 in den Trans. Faraday Soc. **3**, S. 12—37 (1907) mit Beiträgen von Earl of Berkeley, W. A. Davis, A. Findlay, L. Kahlenberg, T. M. Lowry, H. N. Morse, T. C. Philip, J. Rhodin und W. C. D. Whetham.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. **80**, 466 (1908).

[3]) Journ. Phys. Chem. **10**, 141 (1906); **13**, 93 (1909).



lichem Stempelkolben an seiner unteren Fläche mit einer Membran verschlossen, welche für den gelösten Stoff undurchdringlich, dagegen für das Lösungsmittel durchdringlich sein soll. In dem Zylinder befinde sich eine verdünnte Lösung, ausserhalb des Zylinders befinde sich reines Lösungsmittel gleicher Temperatur unter seinem Dampfdruck. Erfahrungsgemäss sucht dann das Lösungsmittel durch die semipermeable Membran in die Lösung zu dringen und den impermeablen Kolben zu heben. Um das Volumen der verdünnten Lösung konstant zu halten, hat man dann auf den Kolben einen gewissen Druck P auszuüben[1]). Vergrössert man den Druck P, so geht Lösungsmittel von der Lösung durch die semipermeable Membran in den Aussenraum, verkleinert man ihn, so findet das Umgekehrte statt. Der Druck P, welcher auf den Kolben, bzw. die Lösung ausgeübt werden muss, damit kein Lösungsmittel in dem einen oder anderen Sinn die Membran passiert, also Gleichgewicht vorhanden ist, heisst der osmotische Druck der betreffenden Lösung bei der gegebenen Temperatur. Dieser thermodynamisch definierte osmotische Druck P hat für jede Lösung bei jeder Temperatur einen ganz bestimmten Wert, sofern nur die Membran semipermeabel ist und reversibel arbeitet[2]). Im übrigen kann aber der Mechanismus der Membran ein beliebiger sein. Dies geht daraus hervor, dass durch Pdv die Arbeitsleistung gegeben ist, die zur isothermen und reversiblen Entfernung von dx-Molen Lösungsmittel aus der Lösung bei Bewegung des Kolbens um das Volumen dv aufgewendet werden muss[3]) und die nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik von dem Wege, auf dem die Entfernung erreicht wird, unabhängig ist (siehe weiter unten S. 189).

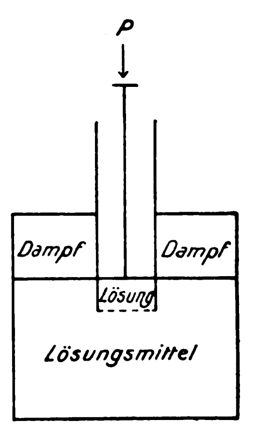


Fig. 1.

Die semipermeable Membran spielt, wie man erkennt, eine wichtige Rolle bei der Definition des osmotischen Druckes. Ein sehr radikaler Einwand gegen die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen ist

[1]) Es dringt dann nur eine ganz kleine Menge Lösungsmittel in den Lösungsraum ein und ermöglicht die Einstellung des Druckes P in dem konstant bleibenden Volumen.

[2]) Es dürfen also keine einseitig verlaufenden Veränderungen in der Membran passieren, was für viele Membranen, z. B. die Ferrocyankupfermembran zutrifft.

[3]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 743. Stuttgart, F. Enke, 1915.

daher der insbesondere von L. Kahlenberg[1]) erhobene, dass es überhaupt keine semipermeable Membran gäbe und somit auch einer Lösung kein definierter osmotischer Druck zugeschrieben werden könne. Kahlenberg behauptet, dass manche Membranen zwar Unterschiede in der Permeabilität für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff zeigen, dass aber eine völlige Undurchlässigkeit für den gelösten Stoff und gleichzeitige merkliche Durchlässigkeit für das Lösungsmittel bei keiner Membran vorkomme. Man kann nun völlige Undurchlässigkeit der experimentell verwendeten Membran für den gelösten Stoff in keinem Fall behaupten, wohl aber kann man sagen, dass eine gute Membran dieser Undurchlässigkeit praktisch sehr nahe kommt. So zeigten die von H. N. Morse[2]) verwendeten Ferrocyankupfermembranen bei 15° und einem osmotischem Druck von 12 Atm. durch 60 Tage kein nachweisbares Durchlassvermögen für Rohrzucker, wohl aber ein gutes für Wasser. Während es also sicherlich viele Membranen gibt, welche für das Lösungsmittel und den gelösten Stoff in nicht allzu verschiedenem Masse durchlässig sind und welche daher für Messungen des osmotischen Druckes unbrauchbar sind, gibt es auch ebenso sicher Membranen, die bei guter Durchlässigkeit für das Lösungsmittel nur einen sehr geringen Grad der Durchlässigkeit für den gelösten Stoff aufweisen. Die geringe Durchlässigkeit für den gelösten Stoff lässt sich durch Verbesserung der Membran immer weiter herabdrücken, wie ein Vergleich der Messungen Pfeffers[3]) mit denen von Morse[4]) oder des Earl of Berkeley[5]) lehrt. Wir sind somit berechtigt, in unseren theoretischen Betrachtungen auf den Grenzfall überzugehen und eine für den gelösten Stoff vollkommen undurchlässige, d. h. eine wirklich semipermeable Membran für unsere Überlegungen anzunehmen[6]). Wir tun dies mit demselben Recht, mit dem wir die Arbeitsleistung bei der Expansion eines idealen Gases durch Betrachtung des Vorganges in einem Stempel mit reibungs-

[1]) Journ. Phys. Chem. **10,** 141 (1906); **13,** 93 (1909). Siehe auch E. Cohen und J. W. Commelin, Zeitschr. f. physik. Chemie **64,** 1 (1908); A. v. Antropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **76,** 721 (1911); ferner C. F. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **35,** 658 (1913).

[2]) Amer. Chem. Journ. **45,** 558 (1911).

[3]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig, Engelmann 1877.

[4]) H. N. Morse und Mitarbeiter, Publikationen in Amer. Chem. Journ. von Bd. **26,** (1901) ab.

[5]) Lord Berkeley und F. G. J. Hartley, Phil. Trans. A. **206,** 481 (1906); **209,** 177, 319 (1909). Proc. Roy. Soc. A. **82,** 271 (1909).

[6]) Es sei darauf hingewiesen, dass die vollkommensten semipermeablen Membranen die Grenzschichten zwischen einer flüssigen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes und ihrem Dampf bezw. dem festen Lösungsmittel sind (siehe weiter unten).

losem Kolben berechnen. Auch dort ist die Reibungslosigkeit der aus dem Experiment sich ergebende Grenzfall[1]). Die experimentell gefundenen Werte des osmotischen Druckes einer Lösung werden sich dem Grenzwert, der mit einer idealen semipermeablen Membran erhalten werden würde, nach dem Grad der Vollkommenheit der Membran nähern.

Rein thermodynamische Betrachtungen, die van 't Hoff anstellte[2]), zeigen, dass dieser osmotische Druck mit der Dampfdruckverminderung, der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung verknüpft ist und durch deren Messung auf indirektem Wege mit beträchtlich grösserer Genauigkeit festgestellt werden kann, als auf direktem Wege. Die direkt und indirekt gemessenen Werte des osmotischen Druckes stimmen innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Durch direkte und indirekte Messungen des osmotischen Druckes ist ferner die Gültigkeit des van 't Hoffschen Gesetzes $Pv = nRT$ rein empirisch über jeden Zweifel sichergestellt.

Es möge hier gleich darauf hingewiesen werden, dass es streng genommen nur Sinn hat, von dem osmotischen Druck zu sprechen, der sich bei Berührung einer Lösung mit ihrem Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran einstellt. An dem Zustandekommen dieses osmotischen Druckes sind sicherlich sowohl Lösungsmittel als gelöster Stoff beteiligt[3]). In einer isolierten Lösung existiert kein osmotischer Druck. Wenn man dennoch kurz von dem osmotischen Druck einer Lösung spricht, meint man stets denjenigen, der sich bei Berührung mit dem reinen Lösungsmittel durch eine ideale semipermeable Membran einstellt.

Man spricht endlich bei verdünnten Lösungen auch kurz von dem osmotischen Druck eines gelösten Stoffes bei gegebener Temperatur und gegebener Konzentration. Man kann dies deswegen tun, weil bei verdünnten Lösungen der osmotische Druck bei gegebener Temperatur und gegebener Konzentration des gelösten Stoffes in den verschiedensten

[1]) Auch wenn man den theoretischen Betrachtungen statt einer idealen semipermeablen Membran eine solche von der äusserst geringen Permeabilität der Morseschen zugrunde legte, so würden nur Fehler entstehen, die unterhalb der Beobachtungsfehler der Messungen an Lösungen liegen. Theoretische Betrachtungen, welche von Grenzfällen ausgehen, die aus wirklichen Naturvorgängen extrapoliert sind, führen stets wieder zu Grenzfällen wirklicher Naturvorgänge. Für theoretische Betrachtungen gänzlich fiktiver Vorgänge gilt dies jedoch nicht. Vgl. hierzu auch W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. S. 100.

[2]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 747, 780, 815.

[3]) Siehe L. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 23 (1890); Berl. Ber. 1891, II, 993; weiter J. H. van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 175 (1890); 9, 477 (1892).

Lösungsmitteln sich als gleich ergibt. Auch hier ist stets der Druck gemeint, der sich bei Berührung von Lösung und Lösungsmittel durch eine ideale semipermeable Membran einstellt. Er kommt auch in verdünnten Lösungen, wie in solchen jeglicher Konzentration, natürlich nur durch gleichzeitige Wirkung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel zustande.

Dass nun weiter der osmotische Druck zur Bewegung der Moleküle des gelösten Stoffes in irgend einer Beziehung stehen muss, erkennt man aus einer zweiten Definition des osmotischen Druckes.

Haben wir nämlich wieder das unter seinem Dampfdruck stehende reine Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran in Berührung mit der in einem Zylinder befindlichen Lösung (Fig. 2), denken wir uns weiter alle die Lösung begrenzenden Zylinderwandungen fest, jedoch die semipermeable Membran als Stempel eines Kolbens beweglich eingerichtet, so können wir den osmotischen Druck der Lösung auch definieren als denjenigen Druck, der auf die Membran ausgeübt werden muss, damit keine Bewegung derselben eintritt, d. h. also auch kein Lösungsmittel in einem oder anderem Sinne sich durch die Membran bewegt und somit Gleichgewicht vorhanden ist. Der osmotische Druck einer Lösung muss sich nach der ersten Definition (Fig. 1) und nach der zweiten Definition (Fig. 2) als numerisch gleich ergeben. Da in beiden Fällen ein und dieselbe Lösung mit ihrem reinen Lösungsmittel (bei ruhender Membran) im Gleichgewicht steht, muss die Lösung auch beidemal sich in demselben Zustand befinden. Sie steht in beiden Fällen unter dem gleichen hydrostatischen Druck. Entfernt man in beiden Fällen isotherm und reversibel dx-Mole des Lösungsmittels aus der Lösung, so ist das erstemal eine Arbeit von $P_1 dv$ und das zweitemal von $P_2 dv$ nötig. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen diese Arbeiten und somit auch die beiden Gleichgewichtsdrucke P_1 und P_2 numerisch gleich sein.

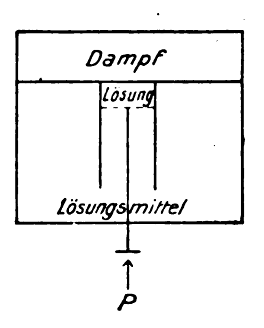


Fig. 2.

Auf dem semipermeablen Stempel von Fig. 2 müssen nun die sich bewegenden Moleküle des gelösten Stoffes, da sie durch die Membran nicht hindurch können, einen einseitigen Druck ausüben. Soviel ist schon aus einer allgemeinen Betrachtung sicher, dass die Grösse des osmotischen Druckes in irgend einer Beziehung zu der Grösse des von den Molekülen des gelösten Stoffes infolge seiner Wärmebewegung ausgeübten Druckes stehen muss.

2. Während die Angriffe auf eine kinetische Theorie der Lösungen im allgemeinen und auf den osmotischen Druck noch relativ schwache sind, wendet sich die stärkste Opposition gegen die bisher vorgebrachten speziellen Lösungstheorien[1]). Hören wir, was hierüber A. Findlay in seiner schönen Monographie über „den osmotischen Druck" (Dresden, Th. Steinkopf 1914, S. 82 u. 83) sagt: „Als van 't Hoff durch mathematische Herleitung der Gesetze des osmotischen Druckes fand, dass dieser bei verdünnten Lösungen gleich dem Gasdruck ist, welchen der gelöste Stoff in Dampfform bei einem Volumen gleich dem der Lösung ausüben würde, erschien ihm die Erklärung des osmotischen Druckes durch Zusammenprall der Moleküle plausibel. Van 't Hoff interessierte sich indessen hauptsächlich für die quantitativen Beziehungen und legte keinen Nachdruck auf die (kinetische oder andersartige) Deutung des Druckes, welcher mittels einer halbdurchlässigen Membran hervorgebracht werden kann. Indessen wurde die Erklärung durch Zusammenprall zweifellos von einer Anzahl Chemiker angenommen und findet auch jetzt noch bei einigen Beifall." „Die Erklärung war wegen ihrer Einfachheit besonders anziehend und aus diesem Grunde wird sie bei der elementaren Darlegung des osmotischen Druckes noch vielfach gebraucht. Zweifellos ist grösstenteils demselben Umstande die Langlebigkeit der Zusammenpralltheorie zuzuschreiben." „Die Zusammenprall- oder Gasdrucktheorie ist indessen von Anfang an heftigen Angriffen ausgesetzt gewesen, und da es nicht möglich war, mit ihr die osmotischen Drucke konzentrierter Lösungen zu erklären, so ist sie allgemein verlassen worden. Jedoch ist es durchaus nicht unmöglich, dass sie eines Tages wieder aufleben wird."

Dieser Pessimismus betreffs der bisher vorliegenden kinetischen Erklärungsversuche der Erscheinungen in verdünnten Lösungen ist gewiss nicht unberechtigt, wenn man einen Blick auf die bei Gelegenheit des osmotischen Druckes in den einschlägigen Lehrbüchern vorgebrachten kinetischen Deutungen wirft. Es seien nur die beiden illustren Lehrbücher von Nernst und Ostwald als typische Beispiele erwähnt. Nernst[2]) erklärt die Messung des osmotischen Druckes mit der durch

[1]) Ausser der in Anm. 1, S. 170 genannten Literatur siehe noch insbesondere L. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 23 (1890); J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie, 15, 457 (1894); 18, 245 (1895); 19, 318 (1896); sowie dessen Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential; G. Fitzgerald, Nature 62, 524 (1900), L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 339 (1901); 10, 141 (1906); J. Traube, Phil. Mag. (6), 8, 904 (1904) und Edw. W. Washburn, Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 547 (1910).

[2]) Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 129, Stuttgart, F. Enke, 1913.

Fig. 3 veranschaulichten bekannten Pfefferschen Versuchsanordnung[1]) folgendermassen:

Durch die Niederschlagsmembran „werden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber die Wassermoleküle am Passieren der Zellwand. Die Folge davon ist die oben beschriebene[2]) Druckwirkung auf die Membran; da letztere aber nicht nachgeben kann, weil sie in die widerstandsfähige Tonzelle eingelagert ist, so wird nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion umgekehrt ein Zug auf die Lösung ausgeübt werden, der sie von der Membran hinwegzutreiben sucht. Diesem Zuge kann Folge geleistet werden, indem die Lösung in dem Steigrohr unter gleichzeitigem Eindringen von Wasser emporsteigt, und zwar wird die Steighöhe so gross werden, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck das weitere Eindringen von Wasser hindert. Dieser hydrostatische Gegendruck ist natürlich, nachdem Gleichgewicht eingetreten, gleich dem osmotischen Druck der Lösung."

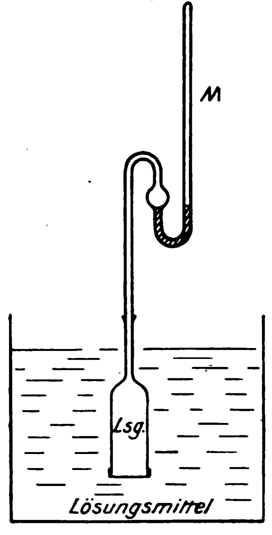


Fig. 3.

Aus den obigen Ausführungen ist in keiner Weise kinetisch ersichtlich, wieso der von den Zuckermolekülen auf die Membran ausgeübte Druck jemals Wasser in die Zelle zu treiben vermag. Ebensowenig ist daraus zu erkennen, wieso der sich einstellende hydrostatische Gleichgewichtsdruck, d. h. der osmotische Druck numerisch gleich dem von den Zuckermolekülen auf die Membran ausgeübten Druck sein soll. Mit diesem letzteren identifiziert nämlich Nernst S. 128 seines Lehrbuches den osmotischen Druck.

Ostwald[3]) erläutert die Pfefferschen Versuche durch die folgenden Ausführungen: „Aus den Versuchen Pfeffers folgt zunächst rein experimentell, dass bei der Scheidung einer Lösung von reinem Wasser durch eine Scheidewand, welche zwar Wasser mit relativer Leichtigkeit, nicht aber den gelösten Stoff durchtreten lässt, sich ein Druck entwickelt,

[1]) Mit Quecksilber-Luftmanometer *M* versehene und mit Rohrzuckerlösung gefüllte Tonzelle mit eingelagerter Ferrocyankupfermembran. Die Tonzelle taucht in reines Wasser.

[2]) Durch Anprall der Zuckermoleküle hervorgerufene.

[3]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I, 2. Aufl. S. 660. Leipzig, W. Engelmann 1903.

welcher von der Natur des Wassers und der Temperatur abhängig ist und der Konzentration proportional wächst. Es ist zunächst kein Zweifel, dass die Ursache des Druckes in dem gelösten Stoff zu suchen ist, denn das Wasser kann, da es die Membran ohne jede Schwierigkeit durchdringt, keinen dauernden Druck ausüben. Auch der Umstand, dass der Druck proportional der Konzentration des gelösten Stoffes zunimmt, ist ein Beweis dafür, dass beide ursächlich verbunden sind, der Druck also vom gelösten Stoffe herrührt.

Die Scheidewand ist nicht die Ursache des Druckes, sondern die Bedingung, dass dieselbe sichtbar und messbar wird. Denn bei den oben beschriebenen Versuchen ist zunächst der Aussendruck der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der Zelle gleich. Dieser Zustand kann aber nicht bestehen. Die Zelle verhält sich, als sei in ihrem Innern ein partielles Vakuum für Wasser vorhanden, dieses strömt hinein und bedingt, wenn man keinen Gegendruck sich entwickeln lässt, eine fortdauernde Bewegung, welche erst aufhören kann, wenn der Inhalt der Zelle der Umgebung gleich, d. h. reines Wasser geworden ist. Ein Gleichgewicht ist nur möglich, wenn innen und aussen ein entsprechend verschiedener Druck herrscht. Der erste Teil der Erscheinung tritt jederzeit ein, wenn man auch ohne Scheidewand eine Lösung und reines Wasser aneinandergrenzen lässt; es erfolgt eine Bewegung des gelösten Stoffes in das Wasser hinein, die nicht früher aufhört, als bis sich der Stoff gleichförmig verteilt hat. Damit aber eine solche Bewegung stattfinden kann, muss eine entsprechende Ursache oder Kraft vorhanden sein, die in den Teilchen des gelösten Stoffes liegt. Dieselbe gelangt zur Anschauung, wenn man durch die Zellmembran die Teilchen in ihrer Bewegung in der Richtung der Kraft hindert, sie ist aber auch ohne die Membran vorhanden, da sonst die Teilchen sich nicht zu bewegen Anlass hätten.“

Auch hier ist durchaus nicht zu erkennen, wieso der Druck der Zuckermoleküle auf die Membran das Wasser bei den Pfefferschen Versuchen veranlassen kann, in die Zelle einzudringen.

Nicht nur derartige qualitative kinetische Deutungsversuche der osmotischen Erscheinungen, sondern auch exaktere quantitative sind berechtigten Einwänden ausgesetzt. Die bisherigen genauer durchgeführten kinetischen Lösungstheorien basieren alle auf der van der Waalsschen Theorie der komprimierten Gase bzw. Flüssigkeiten. Diese Theorie betrachtet nun einerseits die Moleküle aller Stoffe als vollkommen elastische, harte Kugeln und nimmt ferner an, dass die molekularen Anziehungskräfte noch auf Entfernungen merklich wirksam sind, die

als gross gegenüber dem Moleküldurchmesser erscheinen. Nun sind sicherlich diese beiden Grundannahmen der van der Waalsschen Theorie nicht richtig, also jede auf ihnen basierende Theorie berechtigter Kritik ausgesetzt. Jedoch lässt sich mit den van der Waalsschen Annahmen, wie die Theorie komprimierter Gase lehrt, ein bis zu einem gewissen Grade annäherndes kinetisches Bild von dem Verhalten stark zusammengedrückter Gase und von Flüssigkeiten gewinnen. Man wird daher erwarten können, bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Anschauungen auch für die verdünnten Lösungen eine kinetische Theorie zu erhalten, die denselben Annäherungsgrad an die Wirklicheit zeigt und ein in sich logisches, widerspruchsfreies Bild vom Zustandekommen des osmotischen Druckes, des Verdampfens und Gefrierens, der Diffusion in verdünnten Lösungen usf. bietet.

3. Nimmt man mit van der Waals an, dass die Moleküle der gasförmigen Stoffe vollkommen elastische, harte Kugeln sind, und dass ferner in einem gegebenen Zeitmoment die Zahl der im Zusammenstoss begriffenen Moleküle einer gegebenen Menge eines Gases noch genügend klein gegenüber der Gesamtzahl der Moleküle ist, so ergibt bekanntlich die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle bei den kinetischen Betrachtungen eine Volumkorrektion b für die Zustandsgleichung $pv = RT$, so dass diese zu:

$$p(v - b) = RT \tag{1}$$

wird. In dieser für 1 Mol gültigen Gleichung bedeutet bekanntlich p den äusseren Druck, v das von dem komprimierten Gase eingenommene Volumen, b das Vierfache des von den Molekülen des gasförmigen Stoffes in Wirklichkeit erfüllten Raumes, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur[1]). Für sehr stark komprimierte Gase und für Flüssigkeiten muss die Volumkorrektion noch abgeändert werden[2]), doch können wir für unsere annähernden Betrachtungen bei der oben gegebenen Gleichung bleiben.

Aus der weiteren van der Waalsschen Annahme, dass die Moleküle eines Gases oder einer Flüssigkeit anziehende Kräfte aufeinander ausüben, die in der Richtung der Verbindungslinie zweier Molekülzentra wirken und in ihrer Grösse nur von deren Entfernung abhängen, sowie aus der weiteren bereits erwähnten Annahme, dass diese molekularen Anziehungskräfte noch in gegen den Moleküldurchmesser grossen

---

[1]) Siehe die Ableitung bei K. Jellinek, Lehrbuch, Bd. I, S. 365f.
[2]) Siehe ebenda, Bd. II, S. 114f.

Entfernungen merklich sind, folgt als weitere Umgestaltung der Zustandsgleichung (1) die folgende Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2}$$

Hier bedeutet a eine für die Grösse der anziehenden Molekularkräfte charakteristische Konstante bzw. $\frac{a}{v^2}$ eine Grösse, die zu dem äusseren Druck p addiert, den im Innern des komprimierten Gases oder der Flüssigkeit herrschenden Druck, den sogenannten thermischen Druck p_w ergibt. Nach der van der Waalsschen Theorie steigt der Druck eines Gases oder einer Flüssigkeit von seinem Wert p an der Grenzfläche beim Fortschreiten durch eine sehr dünne Oberflächenschicht bis zu dem allenthalben im Innern des fluiden Stoffes herrschenden Wert $p + \frac{a}{v^2} = p_w$ an. Während im Innern der fluiden Stoffmasse die einzelnen Moleküle sich so bewegen, als ob die von den umgebenden Molekülen ausgeübten sich im Durchschnitt aufhebenden Anziehungskräfte gar nicht vorhanden wären, werden die Moleküle in der Oberflächenschicht durch die hier nicht kompensierten Anziehungskräfte der umgebenden Moleküle zur Rückkehr in das Stoffinnere veranlasst[1]).

Bedenkt man, dass $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ der thermische Druck p_w im Innern der fluiden Stoffmasse ist, so kann man (2) aufschreiben:

$$p_w = \frac{RT}{v - b}. \tag{2a}$$

Für N-Mole lautet die Gleichung dann:

$$p_w = \frac{NRT}{v - b}, \tag{2b}$$

wo v das Volumen der N-Mole und b die auf N-Mole bezogene Volumkorrektur ist.

Unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Anschauungen hat man sich nun auch für verdünnte Lösungen vorzustellen, dass die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sich wie Gasmoleküle bewegen, da die van der Waalsschen Anziehungskräfte, welche die in der Lösung vorkommenden Moleküle auf die gleichartigen und andersartigen ausüben, im Innern der verdünnten Lösung sich aufheben. Die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels be-

[1]) Ein bestimmter Bruchteil vermag allerdings die Grenzschicht zu passieren, d. h. zu verdampfen.

wegen sich nach den van der Waalsschen Anschauungen aber nur auf sehr kurzen Strecken frei und geradlinig und erleiden in der Zeiteinheit ausserordentlich viel Zusammenstösse. Die Moleküle des verdünnt gelösten Stoffes bewegen sich also nicht etwa, wie vielfach irrtümlich von Gegnern der kinetischen Deutung, aber nicht von Anhängern der kinetischen Theorie angenommen wurde, in dem zur Verfügung stehenden Volumen wie die Moleküle eines verdünnten Gases, dem dieses Volumen frei zur Verfügung steht[1]), sondern ihre Bewegung ist eine solche, wie sie die Moleküle eines stark komprimierten Gases nach van der Waals aufweisen. Die gleiche Bewegungsart zeigen die Lösungsmittelmoleküle.

Besonders ist noch hervorzuheben, dass auch die kinetische Theorie der Lösungen van der Waalssche Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels annehmen muss. Diese van der Waalsschen Anziehungskräfte sind, wie bereits mehrfach erwähnt, nach allen Richtungen gleichmässig wirkende Kräfte, deren Wirkungsbereich gross gegen molekulare Dimensionen ist. Wenn sie sich auch im Innern der verdünnten Lösung allseitig aufheben werden, so werden sie sich doch in der Oberflächenschicht, z. B. beim Verdampfen und beim Gefrieren äussern. Wollen nämlich die Lösungsmittelmoleküle, wie bereits vorausgreifend gesagt sei, die Grenzschicht zum Übertritt in die Dampfphase oder in die feste Phase passieren, so müssen sie die Anziehungskräfte des übrigen Lösungsmittels und des gelösten Stoffes überwinden. Die kinetische Theorie der verdünnten Lösungen setzt also keineswegs eine völlige Indifferenz zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel voraus.

4. Wir wollen nun versuchen, das Zustandekommen des osmotischen Druckes bei der Pfefferschen Versuchsanordnung (Fig. 3) zunächst qualitativ kinetisch zu deuten. Für eine solche Deutung ist nun eine analoge Versuchsanordnung für die Gasdiffusion, auf die W. Ramsay[2]) mit Nachdruck hingewiesen hat, von der grössten Bedeutung.

Auch Gase können wie Flüssigkeiten durch Membranen hindurchdiffundieren und auch bei Gasen zeigt sich meistens eine verschiedene Diffusionsfähigkeit durch dieselbe Membran, bzw. es sind Membranen bekannt, die ein Gas leicht durchlassen, während sie für das andere undurchdringlich sind. So ist Palladium bei 300° leicht für Wasserstoff passierbar, nicht aber für Stickstoff.

---

[1]) Auch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) **122**, 79 (1913) verfällt in diesen Irrtum.

[2]) Phil. Mag. [5] **38**, 206 (1894).

Eine Palladiumbirne *P* sei durch ein angekittetes Glasrohr *G* mit einem geschlossenen Manometer *M* in Verbindung. Wir stellen uns vor, dass die Palladiumbirne zwecks raschen Passierens von Wasserstoff auf einer Temperatur von 300° (z. B. elektrisch) gehalten werde, dass sie jedoch noch vorläufig von einer für Gase undurchdringlichen Porzellankappe umhüllt sei. Die Palladiumbirne sei mit einem Gemisch von wenig Stickstoff und viel Wasserstoff angefüllt und die Summe der Partialdrucke p_{N_2} und p_{H_2} betrage gerade 1 Atm. Wir leiten dann durch ein äusseres Gefäss, in dem die Palladiumbirne gasdicht befestigt ist, Wasserstoff von 1 Atm. Druck hindurch. Wir haben dann eine Versuchsanordnung, die der von Fig. 3 völlig analog ist. Der innerhalb des Osmometers befindlichen Lösung entspricht die Mischung von Stickstoff und Wasserstoff, die als eine Lösung von Stickstoff in Wasserstoff angesehen werden kann, dem ausserhalb des Osmometers befindlichen reinen Lösungsmittel der reine Wasserstoff. In beiden Fällen haben wir eine semipermeable Membran und in beiden Fällen befinden sich die Lösung und das Lösungsmittel zu Beginn des Versuches unter dem gleichen Druck von 1 Atm. Entfernt man nun die Porzellankappe von der Palladiumbirne, so herrscht bezüglich des Wasserstoffs Ungleichgewicht zu beiden Seiten der Membran. Der Wasserstoffdruck innerhalb der Birne ist um die Grösse p_{N_2} kleiner als 1 Atm. Dies wird zur Folge haben, dass Wasserstoff so lange in die Palladiumbirne eindringt, bis auch in ihr der äussere Wasserstoffdruck von 1 Atm. erreicht ist, erst dann ist das Gleichgewicht für Wasserstoff zu beiden Seiten der Membran vorhanden. Die Folge dieses Eindringens von Wasserstoff in die Birne wird sein, dass das Manometer gegen aussen einen Überdruck zeigt, der gerade die Grösse p_{N_2}, d. h. die Grösse des Stickstoffpartialdruckes hat. Der Überdruck in Fig. 4 entspricht dem osmotischen Druck bei Fig. 3. Ob die Analogie zwischen dem eindringenden Wasserstoff bzw. Wasser eine mehr als äusserliche ist, d. h. ob in beiden Fällen eine zu beiden Seiten der Membran ungleiche Druckgrösse die Ursache des Eindringens ist, wollen wir nunmehr näher untersuchen.

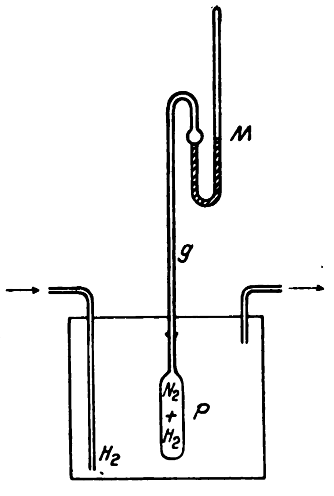


Fig. 4.

5. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Verhältnisse, wie sie erstens

in einer Mischung eines idealen Gases mit sehr wenig von einem zweiten Gase, zweitens in einer Mischung eines komprimierten Gases mit sehr wenig von einem zweiten Gase, und endlich drittens in einer Mischung einer Flüssigkeit mit sehr wenig eines festen in ihr löslichen Stoffes vorliegen. Wir wollen in allen drei Fällen annehmen, dass die Stoffe sich in Gefässen mit gänzlich impermeablen Wänden befinden.

In der idealen Gasmischung von dem kleinen Druck p (z. B. 1 Atm.), von dem Volumen v und der Temperatur T mögen N (z. B. 1) Mole des einen, in sehr starkem Überschuss befindlichen Gases (des Lösungsmittels) und n (z. B. $^1/_{1000}$) Mole des zweiten, in ganz kleiner Menge gelösten Gases vorhanden sein. Stellt man sich die beiden Gase zunächst getrennt bei dem Druck p und der Temperatur T vor, so nehmen sie die Volumina v_I und v_{II} ein, wobei gilt:

$$v_I = \frac{NRT}{p} \quad \text{und} \quad v_{II} = \frac{nRT}{p}.$$

Nach dem Daltonschen Gesetz der Additivität der Partialdrucke idealer Gase, nach dem in einer Mischung zweier idealer Gase sich jedes so benimmt, als ob das andere nicht vorhanden wäre, gilt weiter:

$$v = \frac{(N+n)RT}{p}$$

und somit:

$$v_I + v_{II} = v.$$

In einer Mischung zweier idealer Gase setzt sich das Volumen v bei dem Druck p additiv aus den Volumina v_I und v_{II} der beiden Komponenten bei dem gleichen Druck p zusammen. Die Partialdrucke der beiden Komponenten sind p_I und p_{II}:

$$p_I = \frac{NRT}{v} \quad \text{und} \quad p_{II} = \frac{nRT}{v}.$$

Der gesamte Druck in der Gasmischung ist endlich:

$$p = p_I + p_{II} = \frac{(N+n)RT}{v}.$$

In der zweiten Gasmischung von dem starken Druck p (z. B. 1000 Atm.), dem Volumen v und der Temperatur T mögen wieder N (z. B. 1) Mole des ersten lösenden Gases und n (z. B. $^1/_{1000}$) Mole des zweiten gelösten Gases vorhanden sein. Denken wir uns zunächst wieder die beiden Gase getrennt bei dem grossen Druck p und der Temperatur T, so nehmen sie die Volumina v_I und v_{II} ein. Wir nehmen nun als charakteristisch für eine **stark verdünnte** Lösung

eines zweiten Gases in einem stark komprimierten ersten Gase an, dass die Volumina v_{I} und v_{II} der beiden Komponenten sich additiv zu dem Volumen v der Lösung genau so wie bei einer verdünnten Lösung zweier idealer Gase zusammensetzen. Wir werden diesen Satz als eine Fundamentalhypothese für die kinetische Theorie jeder verdünnten fluiden Lösung erkennen[1]).

Die Moleküle des gelösten Gases und ebenso die des lösenden Gases bewegen sich nach den van der Waalsschen Anschauungen im Innern des zur Verfügung stehenden Raumes so, als ob keine van der Waalsschen Anziehungskräfte vorhanden wären. Dagegen behindern sich die Moleküle der beiden Gase infolge ihres Eigenvolumens. Es steht ihnen nicht das gesamte Volumen v der Gaslösung, sondern nur der Raum $v - b$ zur Verfügung, wenn b die durch beide Molekülsorten bedingte Volumkorrektion ist[2]). Diese Volumkorrektion wollen wir jetzt etwas näher betrachten.

Wir führen als zweite für eine verdünnte fluide Lösung charakteristische Fundamentalhypothese die folgende ein, dass nämlich die Volumkorrektionsgrösse b der Lösung (Vierfaches des Eigenvolumens der in ihr enthaltenen Moleküle) sich additiv aus den Volumkorrektionsgrössen (Vierfaches der Eigenvolumina) der in ihr enthaltenen Komponenten zusammensetzt. Es soll also gelten:

$$b = b_L + b_G, \tag{3}$$

wo b die Volumkorrektion für das Volumen v der verdünnten Lösung, b_L die Volumkorrektion für das in v enthaltene Lösungsmittel und b_G die Volumkorrektion für den in v gelösten Stoff ist.

Für die Grösse b_L können wir leicht einen Ausdruck einführen. Denken wir uns das Volumen v der Lösung nur von reinem Lösungsmittel bei dem Druck p und der Temperatur T erfüllt, so seien N' Mole des Lösungsmittels darin und die Volumkorrektion betrage b' Sie beträgt somit für ein Mol $\frac{b'}{N'}$, und für N Mole Lösungsmittel, die

[1]) Ob experimentelle Bestätigungen dieses Fundamentalgesetzes für verdünnte Lösungen eines Gases in einem anderen stark komprimierten vorliegen, ist dem Verfasser nicht bekannt. Doch ist die Richtigkeit des Fundamentalgesetzes für Gasmischungen nach Analogie mit verdünnten flüssigen Lösungen sehr wahrscheinlich (siehe weiter unten).

[2]) Die Volumkorrektion b bezieht sich oben also nicht auf 1 Mol, sondern auf das Volumen v der Gasmischung.

in dem Volumen v der verdünnten Lösung vorhanden sind, $\frac{b'}{N'} \cdot N$. Wir erhalten somit den Ausdruck:

$$b_L = \frac{b'}{N'} \cdot N. \tag{4}$$

Die Grösse b_G für den gelösten Stoff können wir vermöge unserer ersten Fundamentalhypothese (S. 183) als Differenz zwischen dem Volumen v_G des in v gelösten Gases im reinen Zustand und seinem wirklich freien Spielraum s_G, also nach der Gleichung:

$$b_G = v_G - s_G \tag{5}$$

berechnen. Nach unserer ersten Fundamentalhypothese gilt für v_G:

$$v_G + \frac{v}{N'} N = v, \tag{6}$$

da $\frac{v}{N'}$ das Volumen von 1 Mol reinem Lösungsmittel und somit $\frac{v}{N'} \cdot N$ das Volumen der in der verdünnten Lösung enthaltenen Lösungsmittelmenge ist. Aus Gleichung (6) folgt für v_G:

$$v_G = v\left(1 - \frac{N}{N'}\right) = v\left(\frac{N' - N}{N'}\right). \tag{7}$$

Den wirklich freien Spielraum s_G des gelösten Stoffes können wir berechnen, wenn wir uns das Volumen v der verdünnten Lösung ganz von reinem gelösten Stoff bei dem Druck p und der Temperatur T erfüllt denken. Es seien dann N'' Mole des gelösten Stoffes in v vorhanden und b'' sei die Volumkorrektion. Dann ist der freie Spielraum für 1 Mol reinen gelösten Stoffes $\frac{(v - b'')}{N''}$ und somit die Grösse s_G von Gleichung (5):

$$s_G = \frac{n(v - b'')}{N''}. \tag{8}$$

Die Grösse s_G ist nun neben der Grösse v_G [Gleichung (7)] klein[1]), sie kann neben v_G als Korrektion betrachtet werden. Wir begehen dann für Korrektionszwecke keinen grossen Fehler, wenn wir den freien Spielraum von 1 Mol des reinen gelösten Stoffes gleich dem freien Spielraum von 1 Mol des reinen Lösungsmittels setzen, also statt (8) schreiben:

---

[1]) In Gleichung (7) kommt nur eine kleine Grösse $\frac{N' - N}{N'}$, in Gleichung (8) dagegen das Produkt zweier kleiner Grössen n und $(v - b'')$ vor.

$$s_G = \frac{n(v-b')}{N'}. \tag{9}$$

Das Einsetzen der Gleichung (7) und (9) in Gleichung (5) ergibt dann:

$$b_G = v\left(\frac{N'-N}{N'}\right) - \frac{n(v-b')}{N'}, \tag{10}$$

und endlich das Einsetzen von Gleichung (4) und (10) in Gleichung (3):

$$b = \frac{b'}{N'}N + v\left(\frac{N'-N}{N'}\right) - \frac{n(v-b')}{N'}. \tag{11}$$

Die Gleichung (11) können wir noch in der Weise umformen, dass wir die auf das reine Lösungsmittel bezüglichen Grössen N' und b' auf eine Seite schaffen. Wir erhalten so:

$$N'b = b'N + v(N'-N) - n(v-b'),$$

$$N'(b-v) = -v(N+n) + b'(N+n) = (N+n)(b'-v),$$

$$\frac{N'}{(v-b')} = \frac{N+n}{(v-b)}. \tag{12}$$

Multiplizieren wir endlich noch Gleichung (12) mit RT, so erhalten wir die sehr wichtige Gleichung:

$$\frac{N'RT}{(v-b')} = \frac{(N+n)RT}{(v-b)}. \tag{13}$$

Wenn wir Gleichung (13) mit Gleichung (2b) vergleichen, so erkennen wir, dass die Grösse $\frac{N'RT}{(v-b')}$ nichts anderes als der thermische Druck des reinen Lösungsmittels und $\frac{(N+n)RT}{(v-b)}$ der thermische Druck der verdünnten Lösung ist. A u s unseren Fundamentalhypothesen ist also mit Notwendigkeit der Satz abzuleiten, dass der thermische Druck in einem reinen komprimierten Gas durch Auflösen einer kleinen Menge eines zweiten Gases bei konstant bleibendem äusseren Druck nicht geändert wird, oder dass mit anderen Worten der thermische Druck in dem reinen Lösungsmittel von der Temperatur T und dem äusseren Druck p und der verdünnten Lösung bei gleicher Temperatur T und gleichem äusseren Druck p gleich ist.

Der Partialdruck des Lösungsmittels in der Lösung ist:

$$p_{\text{I}} = \frac{N.RT}{(v-b)},$$

der des gelösten Gases: $$p_{\text{II}} = \frac{n.RT}{(v-b)}$$

und der gesamte thermische Druck in der Lösung:

$$p_w = p_{\mathrm{I}} + p_{\mathrm{II}} = \frac{N.RT}{(v-b)} + \frac{n.RT}{(v-b)} = \frac{(N+n)RT}{(v-b)}.$$

Gehen wir nun zu der verdünnten Lösung eines festen kristallisierten Stoffes in einem flüssigen Lösungsmittel über und setzen wir nur solche Fälle voraus, in denen keine chemische Einwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff stattfindet, so wird uns eine völlige Analogie zwischen der verdünnten flüssigen Lösung und zwischen einer unter starkem Druck stehenden verdünnten Gaslösung (bzw. -mischung) plausibel erscheinen. Nach unseren Anschauungen über den fluiden Zustand besteht zwischen einem verdichteten Gas und einer Flüssigkeit kein irgendwie wesentlicher Unterschied. Es kann uns daher die Analogie zwischen dem gasförmigen und flüssigen Lösungsmittel nicht wundernehmen. Es mögen sich in der verdünnten flüssigen Lösung unter dem äusseren Druck p, dem Volumen v und der Temperatur T wieder N (z. B. 1) Mole des Lösungsmittels und n Mole (z. B. $^1/_{1000}$) des gelösten Stoffes befinden. Denken wir uns Lösungsmittel und gelösten Stoff zunächst getrennt, so mögen sie die Volumina v_L und v_F einnehmen. Auch bei stark verdünnten flüssigen Lösungen werden wir als fundamentalen, durch die Erfahrung bestätigten Satz den folgenden zu betrachten haben, dass die Volumina von Lösungsmittel und gelöstem festen Stoff sich additiv zu dem Volumen der stark verdünnten Lösung zusammensetzen. Die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes werden sich auch jetzt so bewegen, als ob im Innern der Lösung keine van der Waalsschen Anziehungskräfte vorhanden wären, sich jedoch infolge ihres Eigenvolumens in der Bewegung hindern. Die Volumkorrektion b für das Volumen v der verdünnten Lösung wird sich auch jetzt wieder additiv aus den Volumkorrektionen von reinem Lösungsmittel (b_L) und reinem gelösten Stoff (b_F) zusammensetzen, und es wird die Gleichung gelten

$$b = b_L + b_F. \tag{3a}$$

Für die Grösse b können wir wieder analog Gleichung (3) den Ausdruck:

$$b_L = \frac{b'}{N'} N \tag{4a}$$

einführen, wo N' die Zahl der Mole des reinen Lösungsmittels im Volumen v und b' die zugehörige Volumkorrektion ist.

Die Volumkorrektion b_F lässt sich wieder als Differenz aus v_F, dem

Volumen des in v gelösten festen Stoffes, in reinem Zustand und seinem wirklich freien Spielraum s_F auffassen:

$$b_F = v_F - s_F, \tag{5a}$$

wo dann wieder für v_F der Ausdruck:

$$v_F = v\left(\frac{N' - N}{N'}\right), \tag{7a}$$

und für s_F mit genügender Annäherung der Ausdruck:

$$s_F = \frac{n(v - b')}{N'} \tag{9a}$$

einzusetzen ist. Wir nehmen für die Korrektionsrechnung mit genügender Annäherung den freien Spielraum von 1 Mol reinem festen Stoff und 1 Mol reinem flüssigen Lösungsmittel als gleich an. Durch Einsetzen von Gleichungen (4a), (5a), (7a) und (9a) in Gleichung (3a) folgt dann wieder:

$$b = \frac{b'}{N'}N + v\left(\frac{N' - N}{N'}\right) - \frac{n(v - b')}{N'}, \tag{11a}$$

bzw. durch analoge Umformung und Multiplikation mit RT:

$$\frac{N'RT}{(v - b')} = \frac{(N + n)RT}{(v - b)}. \tag{13a}$$

Auch für eine verdünnte flüssige Lösung von dem äusseren Druck p und der Temperatur T ist der thermische Druck gleich dem des reinen flüssigen Lösungsmittels bei dem gleichen äusseren Druck p und der Temperatur T.

Dieser Satz ist für kinetische Betrachtungen verdünnter flüssiger Lösungen bereits von G. Jaeger[1]) jedoch auf Grund nicht stichhaltiger Überlegungen (siehe weiter unten) ausgesprochen worden.

Der Partialdruck des flüssigen Lösungsmittels wird auch hier wieder:

$$p_{I} = \frac{N.RT}{(v - b)}$$

und des gelösten festen Stoffes:

$$p_{II} = \frac{n.RT}{(v - b)}$$

sein. Der thermische Gesamtdruck p_w der verdünnten Lösung wird sich endlich aus:

$$p_w = p_I + p_{II} = \frac{N.RT}{(v - b)} + \frac{n.RT}{(v - b)} = \frac{(N + n)RT}{(v - b)}$$

ergeben.

---

[1]) Wien. Ber. (IIa) 122, 979—992 (1913).

6. Wir gehen nunmehr zu dem Fall über, dass wir die Gasmischungen (-lösungen) bzw. flüssigen Lösungen in einem Gefäss mit semipermeablen Wänden einschliessen und dieses Gefäss in reines Lösungsmittel eintauchen. Wir nehmen zuerst die verdünnte Lösung eines Gases in einem anderen überschüssigen Gas, das aber ebenfalls noch als ein ideales anzusehen sein soll. Wir haben diesen Fall schon S. 181 erwähnt. Zum Einführen in das reine Lösungsmittel (überschüssiges Gas) bedienten wir uns der Apparatur von Fig. 4. Im Aussenraum befand sich das lösende Gas bei 1 Atm. Druck, im Innenraum (osmotische Zelle) das Gasgemisch von ebenfalls 1 Atm. Gesamtdruck. Die semipermeable Wand der Zelle war für das gelöste Gas völlig undurchdringlich, dagegen für das Lösungsmittel durchlässig. Entfernten wir von der Zelle die schützende undurchdringliche Hülle, so dass die semipermeable Membran zur Wirksamkeit gelangte, so war es klar, dass das System sich nicht im Gleichgewicht befand. Nennen wir den Partialdruck des lösenden Gases in der Zelle p_{I}, den des gelösten Gases p_{II}, so gilt die Gleichung:

$$p_{I} + p_{II} = 1.$$

Während der Druck des lösenden Gases im Aussenraum 1 Atm. war, betrug er im Innern nur $1 - p_{II}$ Atm. Es diffundierte daher so lange lösendes Gas in die Zelle, bis sein Druck in der Zelle ebenfalls 1 Atm. betrug. Da der Partialdruck des gelösten Gases, das nicht durch die Membran kann, sich hierbei nicht änderte, so stieg der Druck in der Zelle auf $1 + p_{II}$ Atm., das Zellenmanometer zeigte daher einen Überdruck (osmotischen Druck) p_{II} an, der gleich dem Partialdruck des gelösten Gases war.

Wir nehmen nun an, dass wir in der semipermeablen Zelle eine verdünnte Gaslösung unter dem Druck von 1000 Atm. hätten, und im Aussenraume das lösende Gas ebenfalls von 1000 Atm. Die Kommunikation zwischen Zelle und Aussenraum durch die semipermeable Membran hindurch werde jetzt hergestellt. Es ist klar, dass auch jetzt kein Gleichgewicht vorliegt. Es wird wieder so lange lösendes Gas von aussen nach innen dringen, bis auf beiden Seiten der Membran gleicher Druck des lösenden Gases vorhanden ist. Als massgeblicher Druck des lösenden Gases kann natürlich nur der thermische Druck in Frage kommen, weil die semipermeable Membran, die für das lösende Gas durchlässig ist, keine Grenzfläche bedeutet. In der nächsten Umgebung der semipermeablen Membran herrscht im Gleichgewicht, also zu beiden Seiten derselbe thermische Druck des lösenden Gases wie an irgend einer anderen Stelle im Innern desselben. Nennen

wir den thermischen Druck des lösenden Gases im Aussenraum p_w, so ist der thermische Druck der gesamten Lösung in der Zelle, nach den früheren Ausführungen ebenfalls p_w. Den thermischen Druck p_w^{I} des Lösungsmittels in der Zelle erhalten wir, wenn wir von p_w den des gelösten Gases p_w^{II} abziehen. Es gilt dann:

$$p_w^{\mathrm{I}} = p_w - \frac{nRT}{(v-b)}.$$

Da der thermische Druck des lösenden Gases in der Zelle um $\frac{nRT}{(v-b)}$ kleiner als aussen ist, so sollte man erwarten, dass der Druck in der Zelle durch Einströmen von Lösungsmittel um $\frac{nRT}{(v-b)}$ Atm. steigt. Gleichwohl beträgt diese Steigerung aber nur $n\frac{RT}{v}$ Atm.

Um den Grund für diese Abweichung einzusehen, müssen wir zuerst beachten, dass der in der Zelle nach Herstellung des Gleichgewichts auftretende Überdruck von der Beschaffenheit der semipermeablen Membran unabhängig sein muss.

Denken wir uns in einem ringförmigen Gefäss das reine lösende Gas von 1000 Atm. eingefüllt und an einer Stelle des Ringes die Zelle Z mit dem Gasgemisch (Fig. 5). Die Zelle füllt den Querschnitt des Ringes fast völlig aus und sei auf einer Seite mit einer semipermeablen Membran I und auf der anderen mit einer anderen semipermeablen Membran II verschlossen. Würde nun der mit der Membran I sich einstellende (osmotische) Überdruck z. B. grösser[1]) sein als mit Membran II, so würde stets lösendes Gas aus der Zelle durch II hinausdiffundieren, in dem Ring zirkulieren und bei Membran I wieder in die Zelle eintreten, um an dieser stets den grösseren Überdruck aufrecht zu erhalten. Wir könnten mit der Vorrichtung von Fig. 5 leicht ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. Um letzteres zu vermeiden, muss der in der Zelle sich einstellende Überdruck also von der Art bzw. dem Mechanismus der Membran unabhängig sein. Mit Hilfe des oben abgeleiteten Satzes und eines Umstandes, auf den O. Stern[2])

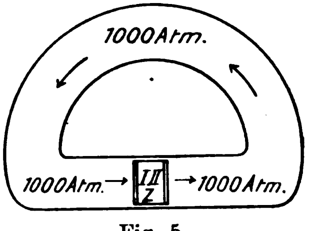


Fig. 5.

[1]) Ist er kleiner, so lässt sich die Überlegung analog durchführen.

[2]) O. Stern, Über die kinetische Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen, Inaug.-Diss. Breslau 1912.

hingewiesen hat, können wir uns nun erklären, warum der osmotische Druck der Gasmischung nicht $\frac{nRT}{(v-b)}$, sondern $\frac{nRT}{v}$ ist.

In Fig. 6 ist ein allseits geschlossener undurchdringlicher Zylinder gezeichnet, der zum Teil, rechts von EE, von der Gasmischung (Lösung), zum Teil, links von EE, von dem Lösungsmittel erfüllt ist. In Fig. 6 sind einige Moleküle des lösenden Gases (weiss) und des gelösten Gases (schraffiert) schematisch angedeutet. Die semipermeable Membran EE können wir uns dann nach H. A. Lorentz als eine mathematische Ebene denken, durch welche die Moleküle des lösenden Gases frei durchpassieren, ohne einen Druck auf EE auszuüben, während die Moleküle des gelösten Gases an ihr gehemmt werden und sie

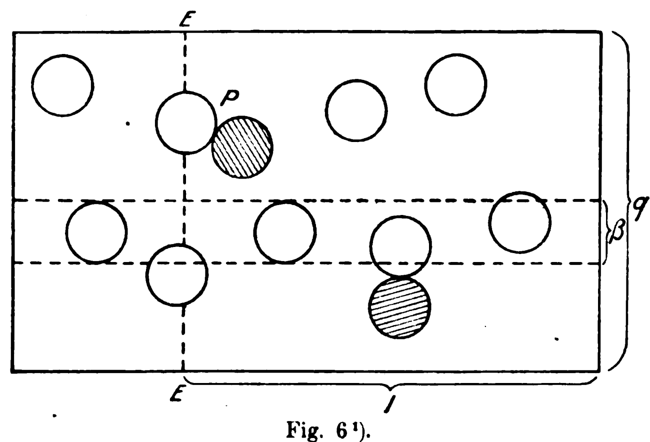


Fig. 6 [1]).

nicht passieren können. Die Moleküle des gelösten Gases üben also auf EE einen Druck aus. Nun müssen wir aber bedenken, dass die gelösten Gasmoleküle, die gegenüber denen des Lösungsmittels stark in der Minderheit sind, nicht immer auf die Membran EE aufprallen werden. Vielfach werden sie vielmehr auch auf Moleküle des Lösungsmittels aufstossen, die sich gerade in EE befinden, wie dies z. B. bei P angedeutet ist. In einem solchen Fall wird dann der Druck des gelösten Moleküls nicht auf EE, sondern auf das Lösungsmittel nach der Richtung links von EE ausgeübt und verhindert dieses am Eintritt in die Zelle. Man kann nun leicht angeben, in welchem Verhältnis die Zahl der Stösse von gelösten Molekülen auf die Membran EE zu der Zahl ihrer Stösse auf Lösungsmittelmoleküle, die EE gerade passieren, steht.

[1] Aus O. Stern, Diss. S. 5.

Zu diesem Zwecke denken wir uns nach O. Stern die Lösungsmittelmoleküle in dem ganzen Zylinder für einen Moment ruhend. Schieben wir nun sowohl in dem Gasgemisch in der Zelle, wie auch in dem reinen Gase ausserhalb die Lösungsmittelmoleküle so zusammen, dass sie einen in der Figur strichlierten Zylinder kompakt erfüllen, so ist der von diesem Zylinder eingenommene Raum gleich der Summe der Eigenvolumina der Lösungsmittelmoleküle. Der Zylinder erstreckt sich durch Lösung und Lösungsmittel in gleicher Dicke, da die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeinheit rechts und links von EE mit genügender Genauigkeit die gleiche ist. Durch das Zusammenschieben der Lösungsmittelmoleküle ist jedenfalls der Raum, welcher den gelösten Molekülen in der Zelle zur Verfügung steht, und somit auch der von ihnen ausgeübte thermische Druck nicht verändert worden. Bezeichnet man die Fläche EE mit q, die Querschnittfläche des strichlierten Zylinders mit $\beta' q$ und die Länge der Zelle mit l, so ist das Volumen der Zelle $v = ql$ und des in ihr gelegenen Stückes vom strichlierten Zylinder $b' = \beta' q l = \beta' v$. Der wirklich von den eben passierenden Lösungsmittelmolekülen beanspruchte Teil der Membran EE ist nach Fig. 6 gleich $\beta' q$, wo β', wie wir sehen, gleich dem Verhältnis zwischen dem Eigenvolumen der Lösungsmittelmoleküle und dem gesamten ihnen in der Lösung oder, was bei genügender Verdünnung damit identisch ist, in dem reinen Lösungsmittel zur Verfügung stehenden Raume ist.

Das gleiche Resultat für den tatsächlich von den EE passierenden Lösungsmittelmolekülen beanspruchten Teil der Membran möchte ich noch auf eine andere Weise an Hand von Fig. 7 und 8 herleiten.

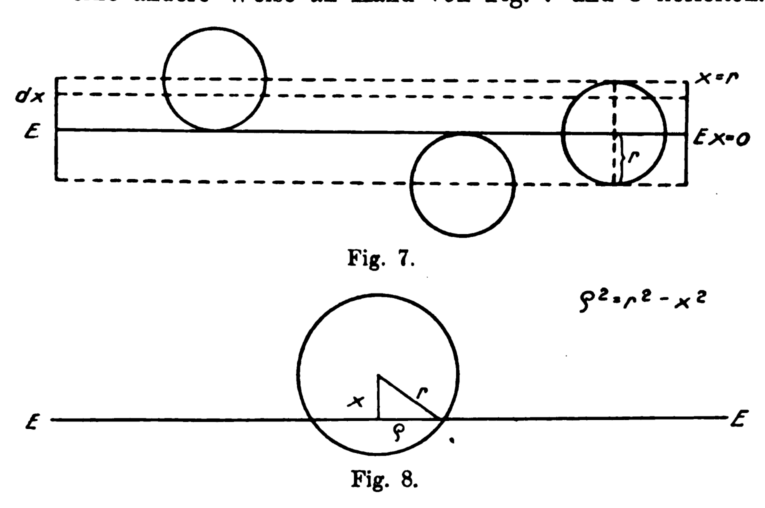


Fig. 7.

Fig. 8.

Denken wir uns die Lösungsmittelmoleküle wieder momentan ruhend, so nehmen nur solche Moleküle etwas von der Membranfläche EE (Fig. 7) weg, deren Mittelpunkt um nicht mehr als den Molekülhalbmesser r nach beiden Seiten von EE absteht. Betrachten wir zunächst die oberhalb EE, z. B. in der verdünnten Lösung befindlichen Moleküle. Wenn wir mit x die Entfernung eines Molekülmittelpunktes von EE bezeichnen, so ist die durch ein solches Molekül aus EE herausgeschnittene Fläche nach Fig. 8 gleich $\varrho^2 \pi = (r^2 - x^2)\pi$. Teilen wir den Zylinder von der Grundfläche $EE = q$ (Fig. 7) und der Höhe $x = r$ in Elementarzylinder von der Höhe dx, so sind in einem solchen $nqdx$ Lösungsmittelmoleküle vorhanden, wenn n ihre Zahl pro Volumeinheit ist. Die Lösungsmittelmoleküle eines Elementarzylinders in der Entfernung x von EE schneiden also aus EE die Fläche:

$$nqdx \, . \, (r^2 - x^2)\pi$$

heraus und alle oberhalb EE gelegenen Lösungsmittelmoleküle beanspruchen die Fläche:

$$n\pi q \int_0^r (r^2 - x^2)\, dx = n\pi q r^3 - \frac{n\pi q r^3}{3} = \frac{2n\pi q r^3}{3}.$$

Die Lösungsmittelmoleküle zu beiden Seiten von EE sowohl in der verdünnten Lösung wie in reinem Lösungsmittel schneiden demnach aus der Membran die Fläche:

$$n \cdot \frac{4r^3\pi}{3} \cdot q$$

heraus. Da weiter die Grösse β' das Verhältnis von Eigenvolumen der Lösungsmittelmoleküle in 1 ccm der genügend verdünnten Lösung bzw. des reinen Lösungsmittels zu der Grösse des Kubikzentimeters, gleich $n \cdot \frac{4r^3\pi}{3}$ ist, so bekommen wir wieder für die in Frage stehende Fläche den Wert $\beta' q$.

Von dem thermischen Druck $p_w^{II\prime}$ des gelösten Gases, der bei ruhenden Lösungsmittelmolekülen durch den Ausdruck:

$$p_w^{II\prime} = \frac{nRT}{v - b'}$$

gegeben ist[1]), wirkt nach den vorstehenden Ausführungen nur der Teil:

[1]) Bei der Anordnung von Fig. 6 ergeben die Anziehungskräfte der Lösungsmittelmoleküle auf die gelösten auch noch in nächster Nähe der semipermeablen Membran die Resultierende Null, da die Konzentration des Lösungsmittels zu beiden Seiten der Membran genügend genau die gleiche ist.

$$(1-\beta')p_w^{II'} = \frac{nRT(1-\beta')}{(v-b')} = \frac{nRT(1-\beta')}{v(1-\beta')} = \frac{nRT}{v}$$

auf die Membran, während der Teil:

$$\beta' p_w^{II'} = \frac{nRT\beta'}{(v-b')} = \frac{nRT\beta'}{v(1-\beta')}$$

das Lösungsmittel links von EE am Hereinströmen hindert. Denken wir uns die Lösungsmittelmoleküle in Bewegung, so werden nach den van der Waalsschen Anschauungen die Volumkorrektionsgrössen β' und b' grösser, sonst ändert sich aber nichts an den obigen Ausführungen. Von dem thermischen Druck des gelösten Gases p_w^{II} wirkt dann der Teil:

$$(1-\beta)p_w^{II} = \frac{nRT(1-\beta)}{(v-b)} = \frac{nRT(1-\beta)}{v(1-\beta)} = \frac{nRT}{v}$$

auf die Membran, während der Teil:

$$\beta p_w^{II} = \frac{nRT\beta}{v-b} = \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)}$$

das Lösungsmittel links von EE am Hereinströmen hindert[1]).

Da nach der zweiten Definition des osmotischen Druckes P (Fig. 2 dieser gleich dem von seiten der Lösung auf die Membran ausgeübten Drucke, d. h. gleich $\frac{nRT}{v}$ ist, so ergibt sich das van 't Hoffsche Gesetz, dass der osmotische Druck der Gasmischung gleich dem Druck ist, den das gelöste Gas nach der idealen Gasgleichung in der Zelle ausüben würde, wenn es in derselben allein wäre. Der von dem gelösten Gas auf die Membran ausgeübte Druck ist jedoch kleiner als der ganze thermische Partialdruck des gelösten Gases in der Zelle.

Kehren wir nunmehr wieder zur Versuchsanordnung von Fig. 4 zurück. Wir haben im Aussenraum das lösende Gas bei 1000 Atm. Druck und im Innern der Zelle ein Gasgemisch von gleichem Druck angenommen. Nach Herstellung der Kommunikation durch die semipermeable Membran entsteht durch Einströmen des lösenden Gases der Überdruck von x Atm. Der thermische Druck des lösenden Gases aussen sei p_w, während er in der Zelle $p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)}$ Atm. beträgt. Im

[1]) Die Überlegungen an Hand der Fig. 6, 7 und 8 sind keineswegs streng, doch dürften genaue kinetische Überlegungen zu einem sehr annähernd gleichen Resultat führen. Jedenfalls dürfte das kinetische Zustandekommen des osmotischen Druckes mit obigen Ausführungen annähernd richtig getroffen sein. Vgl. hierzu Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 248.

Gleichgewichtszustand müssen die Kräfte, welche das lösende Gas pro Flächeneinheit der Membran in die Zelle zu treiben suchen, gleich denen sein, welche es zum Herausströmen veranlassen. In die Zelle hinein treibt der thermische Druck p_w, aus der Zelle heraus der thermische Druck $p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)}$ und noch der Bruchteil vom thermischen Druck des gelösten Gases, der nicht auf die Membran, sondern auf Lösungsmittelmoleküle in derselben trifft. Letztere Grösse ist, wie wir wissen, gleich $\frac{nRT\beta}{v(1-\beta)}$. Wir erhalten somit die Gleichung:

$$p_w = p_w + x - \frac{nRT}{(v-b)} + \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT}{v(1-\beta)} + \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT(1-\beta)}{v(1-\beta)} \quad \text{oder} \quad x = \frac{nRT}{v}.$$

Der in der Zelle sich einstellende Überdruck (der osmotische Druck nach unserer ersten Definition Fig. 1) ist daher gleich dem Druck, den das gelöste Gas nach der idealen Gasgleichung in der Zelle ausüben würde, wenn es in derselben allein vorhanden wäre.

Der Fall, dass wir in die Zelle mit semipermeabler Membran eine verdünnte flüssige Lösung bei 1 Atm. Druck bringen, ist nunmehr völlig analog. Es wird so lange Lösungsmittel in die Zelle eindringen, bis der Überdruck x vereint mit dem thermischen Druck des Lösungsmittels in der Zelle und dem Bruchteil des thermischen Druckes vom gelösten Stoff, der gegen das Lösungsmittel wirkt, pro Zeit- und Flächeneinheit ebenso viel Lösungsmittelmoleküle durch die semipermeable Membran hinaustreibt, als der thermische Druck des reinen Lösungsmittels in die Zelle hineintreibt. Es gilt wieder die Gleichung:

$$p_w = p_w + x - \frac{nRT}{v(1-\beta)} + \frac{nRT\beta}{v(1-\beta)} = p_w + x - \frac{nRT}{v}$$

oder:

$$P = x = \frac{nRT}{v}.$$

Der sich einstellende Überdruck P, d. h. der osmotische Druck ist wieder gleich dem Druck, den der gelöste Stoff, allein im Raum v gasförmig anwesend, nach der idealen Gasgleichung ausüben würde, ganz wie es das van 't Hoffsche Gesetz verlangt. Dieser Druck ist auch gleich dem Druck, den der gelöste Stoff gegen die Membran tatsächlich ausübt, er ist aber

kleiner als der thermische Druck, der ihm in der Lösung zukommt. Wegen der numerischen Gleichheit des in der Zelle sich herstellenden Überdruckes P und des Druckes, welchen der gelöste Stoff tatsächlich auf die Membran ausübt, kann man für beide Drucke die Bezeichnung „osmotischer Druck" verwenden.

Die zum ersten Male von van 't Hoff betonte Analogie zwischen dem Zustand eines gelösten Stoffes in einer verdünnten flüssigen Lösung vom Volumen v und dem Zustand eines verdünnten Gases, das allein einen ebenso grossen Raum v ausfüllt, ist zwar eine weitgehende, aber nicht eine völlige. Unter sonst vergleichbaren Umständen sind zwar der osmotische Druck des verdünnt gelösten Stoffes und der thermische Druck des verdünnten Gases gleich, der thermische Druck des gelösten Stoffes und der thermische Druck des verdünnten Gases sind aber ungleich[1]). Wir haben also an der semipermeablen Membran kein Mittel, um den thermischen Druck des gelösten Stoffes in verdünnter flüssiger Lösung festzustellen.

Während weiter in verdünnten Lösungen der osmotische Druck bei gleicher Konzentration und Temperatur des gelösten Stoffes sich in verschiedenen Lösungsmitteln gleich ergibt, gilt dies durchaus nicht für den thermischen Partialdruck. Wohl aber ist der osmotische Druck in verdünnten Lösungen ein konstanter, von der Konzentration des gelösten Stoffes unabhängiger Bruchteil des thermischen Partialdruckes des gelösten Stoffes. In konzentrierten Lösungen besteht dagegen keine konstante, von der Konzentration des gelösten Stoffes unabhängige Beziehung zwischen dem osmotischen Druck der Lösung und dem ther-

[1]) Auch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) 122, 979 (1913) nimmt falscherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes zu $\frac{nRT}{v}$ statt zu $\frac{nRT}{v-b}$ an. Er nimmt also an, dass der gelöste Stoff sich in dem flüssigen Lösungsmittel wie in einem Vakuum bewegt. Jaeger findet dann natürlicherweise den thermischen Partialdruck des gelösten Stoffes gleich dem experimentell festgestellten osmotischen Druck $P = \frac{nRT}{v}$. Aus der vermeintlichen Gleichheit des bei der Pfefferschen Versuchsanordnung sich einstellenden osmotischen Überdruckes und des nach dem van 't Hoffschen Gesetz angenommenen thermischen Partialdruckes vom gelösten Stoff folgert er dann die Gleichheit des thermischen Druckes von verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, wobei er völlige Analogie zwischen einer idealen Gasmischung (S. 131) und einer verdünnten Lösung voraussetzt. Jaeger folgert also aus dem zugrunde gelegten van 't Hoffschen Gesetz falscherweise die Gleichheit des thermischen Druckes in verdünnter Lösung und reinem Lösungsmittel, während wir oben aus der Gleichheit der erwähnten thermischen Drucke das van 't Hoffsche Gesetz ableiteten.

mischen Partialdruck des gelösten Stoffes. Bei Schlüssen aus einer Analogie zwischen verdünnt gelöstem Stoff und verdünntem Gas, welche Schlüsse auf Betrachtung des osmotischen Druckes basieren, oder noch mehr bei Schlüssen aus einer Analogie zwischen konzentriert gelöstem Stoff und einem verdichteten Gas, wobei wiederum der osmotische Druck die Basis bildet, ist also grösste Vorsicht geboten.

7. Im Anschluss an die eben mitgeteilten kinetischen Anschauungen über den osmotischen Druck gelingt es auch, das Raoultsche Gesetz über die relative Dampfdruckverminderung verdünnter Lösungen kinetisch abzuleiten. Wir müssen jedoch zu diesem Zwecke zunächst das Gleichgewicht zwischen einer reinen Flüssigkeit und ihrem Dampf kinetisch kurz betrachten.

Wir denken uns eine Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf bei konstanter Temperatur in einem Gefäss mit beweglichem Stempel eingeschlossen. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand ist dann ein dynamischer.

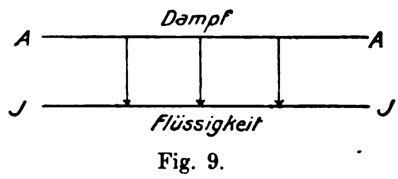


Fig. 9.

Ohne irgendwie näher auf die Eigenschaften der Übergangsschicht (Kapillarschicht) zwischen Flüssigkeit und Dampf einzugehen, werden wir nach van der Waals annehmen können, dass in der zwischen der homogenen Flüssigkeit und dem homogenen Dampf existierenden Schicht ein kontinuierlicher Dichteübergang zwischen den beiden fluiden Phasen statthat. Die Übergangsschicht (Fig. 9) werde durch die beiden Ebenen JJ und AA von der homogenen Flüssigkeit, bzw. dem homogenen Dampf, den wir vorläufig als ideales Gas voraussetzen, getrennt. Stellen wir uns dann auf den Boden der Laplace-van der Waalsschen Kapillaritätstheorie, so werden wir anzunehmen haben, dass zwischen den beiden Ebenen AA und JJ infolge der Kohäsion der Flüssigkeitsmoleküle eine von AA nach JJ gerichtete, auf diesen Ebenen senkrechte Kraft wirksam sein wird, welche die Flüssigkeitsmoleküle zu verhindern strebt, das Innere der Flüssigkeit zu verlassen und in den Dampfraum hinauszutreten. Ebendieselbe Kraft wird aber das Hineintreten von Dampfmolekülen in die Flüssigkeit begünstigen. Die dynamische Auffassung des Verdampfungsgleichgewichtes besteht nun in der Annahme, dass im Gleichgewichtszustand ebenso wie in den seinem

Eintritt vorausgehenden Zuständen andauernd Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampf und aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertreten. Im Gleichgewichtszustand werden durch die Flächeneinheit von AA pro Zeiteinheit ebenso viele Moleküle von der Flüssigkeit in den Dampf als umgekehrt übertreten.

Wir nehmen nun für unsere Betrachtungen das Flüssigkeits- und Dampfmolekül als völlig gleichartig an und vernachlässigen vorläufig den Einfluss seines Eigenvolumens. Wir nehmen ferner an, dass das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ebenso für die homogene Flüssigkeit wie für den homogenen Dampf gilt.

Wir denken uns nun eine X-Achse senkrecht gegen die Ebene AA errichtet und nennen die Geschwindigkeitskomponente eines Moleküls nach dieser Achse u. Die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfraumes mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ ist dann nach Maxwell:

$$\frac{n_D}{\alpha_D \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha_D^2}} du,$$

wo n_D die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes und α_D die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Dampfmoleküle ist. Pro Zeiteinheit treten daher durch die Flächeneinheit von AA und zwar von der Dampfseite nach der Flüssigkeitsseite:

$$\frac{n_D}{\alpha_D \sqrt{\pi}} u \, . \, e^{-\frac{u^2}{\alpha_D^2}} du$$

Moleküle hindurch. Bei dem Passieren der Übergangsschicht $AAJJ$ erhalten die Dampfmoleküle infolge der in ihr wirkenden Kraft einen bestimmten Zuwachs an kinetischer Energie $\frac{1}{2} m s^2$, worüber wir später noch sprechen werden. Die Zahl der insgesamt die Flächeneinheit von AA und dann auch von JJ pro Zeiteinheit im angegebenen Sinne passierenden Dampfmoleküle erhalten wir durch Summierung über alle Geschwindigkeitsgebiete von $u = 0$ bis $u = \infty$, da Dampfmoleküle jeder Geschwindigkeit befähigt sind, die Übergangsschicht zu passieren und in die Flüssigkeit einzutreten. Die Kraft zwischen AA und JJ begünstigt ja das Eintreten der Dampfmoleküle in die Flüssigkeit und von Zusammenstössen der Moleküle in der Übergangsschicht können wir vorläufig wegen der geringen Dimension der Übergangsschicht und wegen Vernachlässigung des Eigenvolumens der Moleküle absehen. Wir bekommen somit für die Gesamtzahl der von AA nach JJ passierenden Dampfmoleküle:

$$\frac{n_D}{a_D\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u \, . \, e^{-\frac{u^2}{a_D{}^2}}\, du.$$

Substituiert man für $-\frac{u^2}{a_D{}^2}$ die Grösse z, so bekommt man leicht:

$$\frac{n_D}{a_D\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u\, e^{-\frac{u^2}{a_D{}^2}}\, du = \frac{n_D}{a_D\sqrt{\pi}}\cdot\left[-\frac{a_D{}^2}{2}\cdot e^{-\frac{u^2}{a_D{}^2}}\right]_0^\infty = \frac{n_D\, .\, a_D}{2\sqrt{\pi}}. \quad (14)$$

Betrachten wir andererseits die Zahl der Moleküle, welche aus der Flüssigkeit pro Zeit- und Flächeneinheit durch JJ in die Übergangsschicht eintreten. Diese Zahl ist gegeben durch:

$$\frac{n_{Fl}}{a_{Fl}\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u\, e^{-\frac{u^2}{a_{Fl}{}^2}}\, du.$$

Hier wird durch a_{Fl} die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der fortschreitenden Molekülbewegung in der Flüssigkeit, also eine Grösse, die gleich ist a_D, der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit im Dampf, und durch n_{Fl} die Zahl der Moleküle in der flüssigen Volumeinheit bezeichnet. Es treten aber nun nicht alle Flüssigkeitsmoleküle, welche die Fläche JJ passiert haben, bei AA in den Dampf hinaus. Es muss nämlich beim Passieren dieser Schicht von den Flüssigkeitsmolekülen eine Arbeit geleistet werden, die sich aus den folgenden drei Teilen zusammensetzt.

Beim Passieren der verdampfenden Moleküle durch die Grenzschicht zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase muss zunächst die ins Innere gerichtete Anziehungskraft der übrigen Flüssigkeitsmasse überwunden werden. Da die verdampfenden Moleküle beim Passieren der Grenzschicht sich auf einen grösseren Raum als in der flüssigen Phase verteilen, so muss noch eine weitere Arbeit, die in dem Zurückdrängen von Dampfmolekülen besteht, in dieser Schicht geleistet werden. Das Spiel der Zusammenstösse in dieser Grenzschicht reguliert sich derart, dass für ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül die Arbeit:

$$\frac{p_D(v_D - v_{Fl})}{N_{Av}} = \frac{RT}{N_{Av}}$$

geleistet wird, wo p_D der Druck des ideal angenommenen Dampfes, v_D nnd v_{Fl} die Molvolumina von Dampf und Flüssigkeit und N_{Av} die Avogadrosche Zahl ist. Genau so wie bei der Kompression eines idealen Gases in einem Kolben die Arbeit auf dem Stempel sich in

kinetische Energie der auf ihn prallenden Gasmoleküle verwandelt, so haben wir uns bei einer isotherm und reversibel verdampfenden Flüssigkeit zu denken, dass die verdampfenden Flüssigkeitsmoleküle auf die Dampfmoleküle in der Grenzschicht aufprallen und deren kinetische Energie unter Zurückdrängung erhöhen. Diese erhöhte kinetische Energie der Dampfmoleküle in der Grenzschicht überträgt sich dann durch den Dampf hindurch bis an den Stempel des Zylinders, in dem wir uns die isotherme und reversible Verdampfung der reinen Flüssigkeit vor sich gehend denken. Die genannte kinetische Energie dient zum Fortschieben des Stempels und geht als mechanische Arbeit nach aussen.

Endlich ist noch zu beachten, dass 1 Mol Flüssigkeit eine grössere potentielle Energie der molekularen Abstossungskräfte besitzt, als 1 Mol idealen Dampfes. Da in jedem Zeitmoment in einem Mol einer Flüssigkeit ausserordentlich viel mehr Moleküle im Zusammenstoss begriffen, also elastisch deformiert sind, als in 1 Mol idealen Dampfes[1]), so ist die elastische Deformationsenergie, d. h. die potentielle Energie der abstossenden Kräfte nur im zweiten Fall zu vernachlässigen. Passiert also 1 Mol Flüssigkeit die Grenzschicht, so wird sich in dieser die potentielle Energie der abstossenden Kräfte in kinetische verwandeln. Die algebraische Summe der in der Grenzschicht pro Molekül gegen den Dampfdruck und die anziehenden Kräfte zu leistenden Arbeiten und der in der Grenzschicht im Sinne der abstossenden Kräfte frei werdenden Arbeit bezeichnen wir mit $^1/_2 ms^2 = a$.

Nach der vorstehend entwickelten Anschauung können also nur diejenigen Flüssigkeitsmoleküle mit einer kinetischen Energie in der Richtung der X-Achse, die grösser als $^1/_2 ms^2$, der „Schwellenwert“ ist, die Fläche AA passieren. Die passierenden Moleküle müssen also min-

[1]) Die innere Energie eines komprimierten Gases oder einer Flüssigkeit setzt sich unter Zugrundelegung der Grundanschauungen der van der Waalsschen Theorie zusammen aus der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung (rotierende oder schwingende fällt nach van der Waals bei fluiden Stoffen fort), aus der potentiellen Energie der Anziehungskräfte und der potentiellen Energie der Abstossungskräfte, welche als elastische Energie der deformierten, im Zusammenstoss befindlichen Moleküle aufzufassen ist. Bei komprimierten Gasen oder Flüssigkeiten befindet sich in jedem Zeitmoment ein sehr erheblicher Bruchteil der Moleküle im Zusammenstoss, daher ist die potentielle Energie der deformierten elastischen Moleküle, d. h. die potentielle Energie der Abstossungskräfte durchaus nicht neben der der Anziehungskräfte zu vernachlässigen. Bei einer isothermen Expansion eines fluiden Stoffes oder der isothermen Verdampfung ändert sich nun die kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung nicht, wohl aber die potentielle Energie der anziehenden und abstossenden Kräfte. Weiteres vgl. Bd. II meines Lehrbuches, S. 907.

destens die Geschwindigkeit s besitzen. Die Anzahl der passierenden Moleküle pro Zeit- und Flächeneinheit von AA ist somit:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_{Fl}}{\alpha_{Fl}\sqrt{\pi}}\int_s^\infty u\,e^{-\frac{u^2}{\alpha_{Fl}^2}}\,du &= \frac{n_{Fl}}{\alpha_{Fl}\sqrt{\pi}}\cdot\left[-\frac{\alpha_{Fl}^2}{2}e^{-\frac{u^2}{\alpha_{Fl}^2}}\right]_s^\infty \\ &= \frac{n_{Fl}\,.\,\alpha_{Fl}}{2\sqrt{\pi}}\cdot e^{-\frac{s^2}{\alpha_{Fl}^2}}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Die durch den Gleichgewichtszustand geforderte Gleichheit der beiden Ausdrücke (14) und (15) gibt dann weiter:

$$n_D = n_{Fl}\,.\,e^{-\frac{s^2}{\alpha^2}}. \qquad (16)$$

Die Gleichung (16) können wir leicht umformen in:

$$n_D = n_{Fl}\,.\,e^{-\frac{N_{Av}\cdot\frac{m}{2}s^2}{N_{Av}\cdot\frac{m}{2}\alpha^2}},$$

wo m die Masse eines Moleküls und N_{Av} die Zahl der Moleküle in einem Mol ist. Da die Grösse $N_{Av}\cdot\frac{m}{2}s^2$, d. h. die algebraische Summe der molaren Änderung der potentiellen Energie des Systems Flüssigkeit-Dampf, vermehrt um die nach aussen geleistete Arbeit, gleich der molekularen Verdampfungswärme λ ist und weiter[1]) die Beziehung:

$$N\cdot\frac{m}{2}\cdot\alpha^2 = N\cdot\frac{m}{2}\cdot\frac{2}{3}\bar{c}^2 = 2T$$

gilt, so verwandelt sich Gleichung (16) in:

$$n_D = n_{Fl}\,.\,e^{-\frac{\lambda}{RT}}. \qquad (17)$$

Wir wollen nunmehr annehmen, dass der mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Dampf kein ideales Gas mehr ist.

Wir erkennen dann an Hand von Fig. 9, dass auch jetzt zwischen homogenem Dampf und homogener Flüssigkeit eine Übergangsschicht kontinuierlicher Dichtevariation eingeschaltet sein wird. Auch jetzt wird zu ihrem Durchschreiten in der Richtung Flüssigkeit-Dampf eine bestimmte Arbeitsleistung nötig sein, die wieder mit $^1/_2 m s^2$ bezeichnet werden kann, aber natürlich einen anderen numerischen Wert aufweist, als wenn ein idealer Dampf an die Flüssigkeit grenzt. Im übrigen erfahren die sonstigen Betrachtungen keine Änderungen, da z. B. durch die Flächeneinheit von AA (Fig. 9) wieder Dampfmoleküle jeglicher

[1]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie, Bd. II, S. 254.

Geschwindigkeit in die Übergangsschicht eintreten, aber nur Flüssigkeitsmoleküle, die beim Passieren der Schicht JJ eine grössere Geschwindigkeit als s besassen, durch AA austreten können. Gleichung (16) und (17) erleiden also durch Berücksichtigung von Kohäsionskräften im Dampf keine Veränderung.

Wohl aber tritt eine Modifikation von Gleichung (16) und (17) ein, wenn man das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigt. Zunächst wird die räumliche Ausdehnung der Moleküle auch zur Folge haben, dass ein in die Übergangsschicht tretendes Molekül in dieser Zusammenstösse erleidet. Die genauere Diskussion der Verhältnisse, wie sie Kamerlingh Onnes[1]) durchführte, zeigt, dass z. B. nicht jedes JJ passierende befähigte individuelle Molekül auch durch AA in den Dampfraum tritt. Es kann durch den elastischen Zusammenstoss so viel an kinetischer Energie senkrecht zur Phasengrenzfläche einbüssen, dass es zum Durchtritt unbefähigt wird. Es lässt sich aber dann stets ein anderes unbefähigtes Molekül finden, welches durch einen Zusammenstoss in der Übergangsschicht zum Austritt in den Dampfraum befähigt wird. Das Gesamtresultat der Zusammenstösse ist also dies, dass jedem befähigten Molekül, welches durch JJ passiert, ein solches entspricht, welches durch AA in den Dampfraum tritt[2]). Es braucht aber im allgemeinen das bei JJ eintretende Molekül mit den bei AA austretenden nicht identisch zu sein. Des weiteren wird auch bei Zusammenstössen in der Übergangsschicht für jedes aus der Flüssigkeit in den Dampf tretende Molekül die kinetische Energie $\frac{1}{2}ms^2$ in potentielle Energie verwandelt. Also auch diese Überlegungen ändern an Gleichung (16) oder (17) nichts.

Wohl aber haben die räumliche Ausdehnung der Moleküle und ihre Zusammenstösse in anderer Hinsicht eine Veränderung von Gleichung (16) oder (17) zur Folge. Es lässt sich nämlich leicht einsehen, dass ein Molekül, dessen Schwerpunkt pro Sekunde eine Wegstrecke von u cm frei durchlaufen kann, bei räumlicher Ausdehnung der Moleküle und eintretenden Zusammenstössen sich gewissermassen schneller bewegt. Denkt man sich eine Reihe von kugelförmigen Molekülen, sei es in der Flüssigkeit oder in dem Dampf geradlinig hintereinander aufgestellt und in Ruhe befindlich und lässt man das die Reihe eröffnende Molekül sich auf der geraden Linie vorwärts bewegen, so bewegt es sich bis zu dem nächsten Molekül, das beim Zusammenstoss die kinetische Energie übernimmt, sie dann zum dritten überträgt, von wo

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30**, 115—122 (1897).

[2]) Das gleiche gilt natürlich für die umgekehrte Richtung von AA nach JJ.

aus sie zum vierten wandert usf. Man kann dann den Sachverhalt auch so auffassen, als ob das erste Molekül gewissermassen durch die anderen Moleküle, mit denen es zusammenstösst, hindurchfliegt. Sein Schwerpunkt profitiert bei jedem geraden elastischen Zusammenstoss die Wegstrecke σ (Moleküldurchmesser). Das Molekül hat also gewissermassen pro Sekunde nicht die Strecke u, sondern $u + Z\sigma$ zurückgelegt, wo Z die Zahl der Zusammenstösse in der Sekunde ist. Berücksichtigt man, dass alle Moleküle sich bewegen, sowie dass neben geraden Zusammenstössen auch beliebig schiefe Zusammenstösse vorkommen, so findet man, dass die Geschwindigkeit u eines Moleküls in der Flüssigkeit oder im Dampf um $\frac{v}{v-b}$ vergrössert erscheint, also gewissermassen $u\frac{v}{v-b}$ beträgt[1]). In dieser Korrektion bedeutet b die Volumkorrektion der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Durch Einführung dieser Korrektion bewegen wir uns bei der kinetischen Betrachtung des Verdampfungsprozesses weiter auf dem Boden der van der Waalsschen Theorie. Die Anschauungen dieser Theorie über die molekularen Kohäsionskräfte waren Fig. 9 zugrunde gelegt, und die Anschauungen über die Zusammenstösse der als hart, vollkommen elastisch gedachten kugelförmigen Moleküle werden jetzt eingeführt. In der früheren Ableitung ändert sich jetzt nichts, als dass stets an Stelle der Geschwindigkeit u die Grösse $u \cdot \frac{v}{v-b}$ einzuführen ist[2]). Wir bekommen dann an Stelle von Gleichung (16):

$$n_D \cdot \frac{v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{s^2}{\alpha^2}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}} \qquad (16a)$$

und an Stelle von Gleichung (17):

$$n_D \cdot \frac{v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}}. \qquad (17a)$$

Wir können uns nunmehr dem Verdampfungsvorgang in einer verdünnten Lösung zuwenden. Für eine verdünnte Lösung, aus der nur das Lösungsmittel verdampfen soll, folgt durch ganz analoge kinetische Betrachtungen, wie sie zu Gleichung (17a) führen, die Gleichung:

---

[1]) Betreffend diese sogenannte Stosskorrektion vgl. H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30**, 104, 123 (1897), sowie H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, S. 702.

[2]) Diese Korrektur spielt bei der Flüssigkeit eine grosse Rolle, da in ihr die freie Weglänge im Verhältnis zum Durchmesser eines Moleküls klein ist, während das Umgekehrte für ein ideales Gas gilt.

$$n_D' \cdot \frac{v_D'}{v_D' - b_D'} = n_{Fl}' . e^{-\frac{N_{Av} . a'}{RT}} . \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'} . \tag{17b}$$

Die Grössen haben eine ganz analoge Bedeutung wie früher. n_D' ist die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes, n_{Fl}' ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeinheit der Lösung, v_D' und v_{Fl}' sind die Volumina, in denen 1 Mol Lösungsmittel im Dampf und in der Lösung enthalten ist, und b_D' bzw. b_{Fl}' sind die Volumkorrektionen. Nur die Arbeitsgrösse a', die ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül zu leisten hat, bedarf der näheren Erläuterung. Diese Arbeitsgrösse a' besteht aus vier Summanden. Zunächst muss das verdampfende Flüssigkeitsmolekül beim Passieren der Grenzschicht Arbeit gegen die anziehenden Kräfte der übrigen Flüssigkeitsmoleküle und der gelösten Moleküle leisten. Diese Arbeit müssen wir genau so gross annehmen, wie die, welche ein aus dem reinen Lösungsmittel verdampfendes Flüssigkeitsmolekül gegen die Anziehung der übrigen Flüssigkeitsmasse leistet. Nach unserer kinetischen Grundannahme ist ja der thermische Druck in dem reinen Lösungsmittel gleich dem in der verdünnten Lösung. Dies ist bei gleichem äusseren Druck nur möglich, wenn die in der Grenzschicht zur Wirksamkeit gelangenden anziehenden Kräfte in beiden Fällen gleich sind. Aber auch die weitere Arbeit, welche von den abstossenden Kräften geleistet wird, wenn 1 Mol des Lösungsmittels aus der flüssigen Phase in die Dampfphase übergeht, ist bei gleichem thermisch-kinetischen Druck eine gleich grosse für reines Lösungsmittel und verdünnte Lösung. In beiden Fällen erscheint die algebraische Summe der für ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül gegen die Anziehungskräfte geleisteten und durch die Abstossungskräfte freiwerdenden Arbeit als potentielle Energie des Systems Flüssigkeit (Lösung)-Dampf. Die Arbeit, welche ferner ein aus der Lösung verdampfendes Flüssigkeitsmolekül durch Zurückschieben des Dampfes in der Grenzschicht leistet, ist:

$$\frac{p_D(v_D' - v_{Fl}')}{N_{Av}} = \frac{RT}{N_{Av}}$$

also wieder ebenso gross, wie bei dem reinen Lösungsmittel. Dieser dritte Summand der Arbeitsgrösse a' wird, wie früher, bei isothermer und reversibler Verdampfung als Arbeit nach aussen gegeben. Die drei genannten Summanden der Arbeitsgrösse a' sind zusammen ebenso gross, wie die Arbeitsgrösse a bei reinem Lösungsmittel.

Beim Verdampfen einer Lösung kommt aber noch ein vierter Arbeitsanteil vor. Es ist zu bedenken, dass beim Verdampfen von 1 Mol Lösungsmittel das Volumen der Lösung um das Volumen v_{Fl}' verkleinert wird, also der gelöste Stoff um dieses Volumen komprimiert wird. Komprimieren wir den gelösten Stoff mit Hilfe der Vorrichtung Fig. 2, so ist hierbei die Arbeit $Pv_{Fl}' = n'RT$ zu leisten[1]), wenn n' die Zahl der gelösten Stoffmole in dem Volumen v_{Fl}' ist. Für ein aus der Lösung verdampfendes Flüssigkeitsmolekül resultiert also die Arbeit $\frac{n'RT}{N_{Av}}$. Kinetisch hat man sich vorzustellen, dass die verdampfenden Flüssigkeitsmoleküle in der Grenzschicht auf gelöste Moleküle stossen und diese hindernden Moleküle verdrängen müssen. Die hierbei von einem verdampfenden Flüssigkeitsmolekül an die gelösten Moleküle abgegebene Arbeit $a'' = \frac{n'RT}{N_{Av}}$ erhöht die kinetische Energie der gelösten Moleküle. Während nun aber bei der isothermen und reversiblen Verdampfung der verdünnten Lösung für die algebraische Summe der ersten drei Summanden, der Grösse a', eine äquivalente Wärmemenge, die sich in potentielle Energie des Systems und in äussere Arbeit verwandelt, von aussen in die Lösung zur Aufrechterhaltung ihrer Temperatur gebracht werden muss, ist dies bei dem vierten Summanden a'' nicht nötig. Für die von den verdampfenden Flüssigkeitsmolekülen gegen die gelösten Moleküle geleistete Arbeit a'' erscheint eine äquivalente Wärmemenge im Innern der Lösung. Die molekulare Verdampfungswärme λ' der Lösung ist daher ebenso gross wie die des reinen Lösungsmittels λ, nämlich $N_{Av} . a$[2]). Die Arbeitsgrössen, die ein verdampfendes Flüssigkeitsmolekül zum Passieren der Grenzschicht auf-

[1]) Der osmotische Druck P bleibt konstant, wenn das Lösungsvolumen genügend gross genommen wird.

[2]) Man kann dx Mole Lösungsmittel aus der verdünnten Lösung, einmal durch direkte Verdampfung isotherm und reversibel beim Druck p' entfernen, das andere Mal erst dx Mole auf osmotischem Wege durch eine semipermeable Membran rein absondern und dann isotherm und reversibel beim Druck p verdampfen. Um den Endzustand des Systems in beiden Fällen gleich zu machen, hat man den Dampf im zweiten Fall vom Druck p noch auf den Druck p' zu bringen. Die Änderung der gesamten Energie des aus Lösungsmittel und Lösung bestehenden Systems muss in beiden Fällen gleich sein. Im ersten Fall ist die Verdampfungswärme $dx . \lambda'$ zuzuführen und wird die Arbeit $dx . RT$ nach aussen gegeben. Im zweiten Falle ist zur osmotischen Abtrennung die Arbeit $P . dv$ von aussen zu leisten, die aber bei einer verdünnten Lösung als latente Wärme dq wieder nach aussen geht, sodann ist noch die Verdampfungswärme $dx . \lambda$ zuzuführen, während wieder die Arbeit $dx . RT$ der Aussenwelt zugute kommt. Endlich wird noch beim

bringen muss, sind dagegen für die Lösung und reines Lösungsmittel verschieden; diese Grössen sind für das reine Lösungsmittel a, für die verdünnte Lösung aber:

$$a' = a + a'' = a + \frac{n' R T}{N_{Av}}.$$

Die Folge davon ist wieder, dass, während in dem reinen Lösungsmittel bereits Moleküle mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2} m s^2 = a$ verdampfen können, aus der verdünnten Lösung nur solche mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2} m s'^2 = a' = a + \frac{n' R T}{N_{Av}}$ passieren können. Aus Gleichung (17b) wird dann:

$$\left.\begin{aligned} n_D' \cdot \frac{v_D'}{v_D' - b_D'} &= n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{N_{Av} \cdot a}{RT} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'} \\ &= n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{\lambda}{RT} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Bildet man nun den Quotienten aus den Gleichungen (17a) und (18), so erhält man:

$$\frac{n_D}{n_D'} = e^{n'}, \tag{19}$$

wenn man bedenkt, dass die Gleichsetzung der Grössen v_D und v_D', b_D und b_D', v_{Fl} und v_{Fl}', b_{Fl} und b_{Fl}', n_{Fl} und n_{Fl}' bei verdünnten Lösungen nur einen sehr geringen Fehler in dem Wert des Quotienten von Gleichung (19) verursacht. Beachtet man ferner die Proportionalität zwischen der Molekelzahl in der Volumeinheit des Dampfes und dem Dampfdruck, sowie dass n' die Zahl der gelösten Mole auf 1 Mol Lösungsmittel ist, also gleichbedeutend mit dem Quotienten $\frac{n}{N}$ des Raoultschen Gesetzes, so folgt aus Gleichung (19) unmittelbar:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

womit das Raoultsche Gesetz kinetisch abgeleitet ist.

Entspannen des Dampfes die Arbeit $dx\, RT \ln \frac{p}{p'}$ gewonnen, die als latente Wärme dq' der Umgebung entnommen wird. Aus der Bilanz:

$$dx \cdot \lambda' - dx \cdot RT = P\,dv - dq + dx \cdot \lambda - dx \cdot RT - dx\, RT \ln \frac{p}{p'} + dq'$$

folgt die Gleichheit der Grössen λ und λ'. Bei einer verdünnten Lösung, welche das van 't Hoffsche Gesetz $Pv = nRT$ befolgt, ist zwischen den Verdampfungswärmen von Lösung und Lösungsmittel kein Unterschied.

Der natürliche Logarithmus des Quotienten aus Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und Dampfdruck der verdünnten Lösung ist gleich dem Quotienten aus den Molzahlen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels.

Wir können auch in die Gleichung (17a) und (18) den thermischen Druck einführen. Multiplizieren wir Gleichung (17a) mit RT und mit m (Molekülmasse) und bedenken, dass $n_D . v_D . m = n_{Fl} . v_{Fl} . m = M$ (Molekulargewicht) ist, so wird aus Gleichung 17a:

$$p_w^D = p^D = e^{-\frac{\lambda}{RT}} . p_w^{Fl}, \tag{20}$$

wo p_w^D und p_w^{Fl} die thermischen Drucke von Dampf und Flüssigkeit sind. Machen wir dasselbe mit Gleichung (18), so bekommen wir:

$$p_w'^D = p'^D = e^{-\left(\frac{\lambda}{RT} + n'\right)} . p_w'^{Fl}. \tag{21}$$

In Gleichung (21) ist $p_w'^{Fl}$ der thermische Partialdruck des Lösungsmittels in der Lösung. Bezeichnen wir das Verhältnis der Molzahlen in der Lösung n' wieder mit $\frac{n}{N}$, so ist nach unserer Grundannahme:

$$p_w^{Fl} = p_w'^{Fl} + \frac{n}{N} p_w'^{Fl} = p_w'^{Fl}\left(1 + \frac{n}{N}\right).$$

Setzen wir dies in Gleichung (20) ein und dividieren Gleichung (20) durch Gleichung (21), so ergibt sich:

$$\frac{p}{p'} = \left(1 + \frac{n}{N}\right) \cdot e^{\frac{n}{N}}.$$

Vernachlässigt man den ersten Faktor, wie früher, so bekommt man:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

vernachlässigt man den zweiten Faktor, so bekommt man:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N},$$

was mit der Gleichung:

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

identisch ist[1]).

[1]) Die kinetische Ableitung des Raoultschen Gesetzes durch G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) **122**, 979 (1913) weist einige Fehler auf. So wird der thermische Druck des Lösungsmittels im reinen Zustand gleich seinem thermischen Partialdruck in verdünnter Lösung gesetzt, und es wird ferner ein Unterschied zwischen der Verdampfungswärme einer Lösung, für die das Gesetz $Pv = nRT$ gilt, und der Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels angenommen.



Will man noch das Gesetz für die Siedepunktserhöhung kinetisch herleiten, so kann man das reine Lösungsmittel bei der Temperatur T und die verdünnte Lösung bei der Temperatur $T + \Delta T$ betrachten, bei welcher ihr Dampfdruck gleich dem des reinen Lösungsmittels von der Temperatur T ist. Für das reine Lösungsmittel gilt dann wieder rein kinetisch:

$$\frac{n_D \cdot v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl} \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}} \cdot \frac{v_{Fl}}{v_{Fl} - b_{Fl}}, \tag{17a}$$

für die verdünnte Lösung nach Gleichung (18):

$$\frac{n_D \cdot v_D}{v_D - b_D} = n_{Fl}' \cdot e^{-\left(\frac{\lambda}{R(T+\Delta T)} + n'\right)} \cdot \frac{v_{Fl}'}{v_{Fl}' - b_{Fl}'}. \tag{18a}$$

Unter Berücksichtigung der nahen Gleichheit von n_{Fl} und n_{Fl}', v_{Fl} und v_{Fl}', b_{Fl} und b_{Fl}' ergibt dann die Gleichsetzung der beiden Ausdrücke (17a) und (18a):

$$\frac{\lambda}{RT} = \frac{\lambda}{R(T+\Delta T)} + n'$$

oder:

$$n' = \frac{n}{N} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T}\right) = \frac{\lambda}{RT^2} \cdot \Delta T,$$

bzw.:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} \cdot \frac{n}{N}, \tag{22}$$

womit das Arrheniussche Gesetz für die Siedepunktserhöhung ΔT kinetisch hergeleitet ist. ΔT ergibt sich aus der Verdampfungswärme λ, dem Verhältnis $\frac{n}{N}$ der Molzahlen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel und dem Faktor RT.

8. In Analogie zu der unter 7. gegebenen kinetischen Deutung der molekularen Dampfdruckverminderung (bzw. Siedepunktserhöhung) können wir auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung unter der Voraussetzung gleicher Molekulargrösse für die flüssige und feste Phase kinetisch plausibel machen[1]).

Zwischen der Oberfläche eines festen kristallisierten Stoffes und seiner mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Schmelzflüssigkeit wird ebenso wie zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf eine Grenzschicht bestehen. Pro Zeit- und Flächeneinheit wird es eine bestimmte Anzahl Mal geschehen, dass heftig um ihre Gleichgewichts-

[1]) Eine andere Ableitung siehe bei G. Jaeger, Wien. Ber. (IIa) 122, 979 (1913).

lagen schwingende Moleküle der festen Phase sich aus dem Raumgitter unter Leistung einer bestimmten Arbeit losreissen und die Grenzschicht unter Übertritt in die Flüssigkeit passieren. Die Arbeit, welche ein Molekül zu leisten hat, wenn es von der festen Phase in die flüssige übertritt, setzen wir gleich $\frac{\Sigma}{N_{Av}}$ d. h. gleich dem Quotienten aus molekularer Schmelzwärme und Avogadroscher Zahl. Nur Moleküle, deren kinetische Schwingungsenergie diesen Betrag übersteigt, können aus dem Raumgitter austreten. Die Zahl dieser „befähigten" Moleküle wird von der Höhe der Schmelztemperatur T abhängen, da wir auch für die Moleküle des Raumgitters mit hier genügender Genauigkeit das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen können. Ebenso wie wir die Zahl ν_{Fl} der aus einer Flüssigkeit pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle nach Gleichung (15):

$$\nu_{Fl} = k_{Fl} \, . \, n_{Fl} \, . \, a_{Fl} \, . \, e^{-\frac{\lambda}{RT}}$$

gesetzt haben, wo k_{Fl} ein Proportionalitätsfaktor, n_{Fl} die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle in der Volumeinheit, a_{Fl} der wahrscheinlichste Wert der Geschwindigkeit der fortschreitenden Molekülbewegung, λ die molekulare Verdampfungswärme und T die Gleichgewichtstemperatur ist, werden wir jetzt setzen:

$$\nu_F = k_F \, . \, n_F \, . \, a_F \, . \, e^{-\frac{\Sigma}{RT}} \, . \tag{23}$$

In Gleichung (23) ist ν_F die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit aus dem Raumgitter tretenden Moleküle, k_F ein Proportionalitätsfaktor, n_F die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit der festen Phase, a_F die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der schwingenden Molekülbewegung, Σ die molekulare Schmelzwärme und T die Gleichgewichtstemperatur[1]).

Ebenso wie wir ferner die Zahl der Dampfmoleküle, welche pro Zeit- und Flächeneinheit die Grenzschicht zwischen einer dampfförmigen und flüssigen Phase passieren, nach Gleichung (14) zu:

$$\nu_D = k_D \, . \, n_D \, . \, a_D$$

setzen, werden wir jetzt, da auch die Flüssigkeitsmoleküle unter Arbeitsgewinn die Grenzschicht nach dem festen Körper hin passieren können, die Gültigkeit der Gleichung:

$$\nu_{Fl} = k_{Fl} \, . \, n_{Fl} \, . \, a_{Fl} \tag{24}$$

[1]) Je grösser die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit der festen Phase ist und je schneller sie schwingen, um so mehr werden pro Zeiteinheit in die Flächeneinheit der Grenzschicht hineingelangen.

annehmen können. Da beim Schmelzpunkt die Zahlen ν_F und ν_{Fl} und ebenso die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten der fortschreitenden und schwingenden Molekülbewegung α_{Fl} und α_F gleich sein müssen, so gilt weiter für das Schmelzgleichgewicht eines reinen Stoffes:

$$k_{Fl} . n_{Fl} = k_F . n_F . e^{-\frac{\Sigma}{RT}}. \tag{25}$$

Hat man nun weiter eine verdünnte Lösung, in welcher n gelöste Mole auf N Mole des Lösungsmittels kommen, so ist die Gefriertemperatur, bei der nur reines Lösungsmittel auskristallisieren soll, eine niedrigere $(T - \Delta T)$ als bei dem reinen Lösungsmittel. Wenn jetzt die Lösungsmittelmoleküle aus der Lösung in die Grenzschicht eintreten wollen, müssen sie erst die gelösten Moleküle auf ein kleineres Volumen, wie S. 204 geschildert, zusammendrängen, wozu pro Mol gefrierenden Lösungsmittels die Arbeit $\frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$ zu leisten ist.

Wenn umgekehrt Moleküle aus der festen Phase in die Lösung gelangen, so wird die Arbeit $\frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$ gewonnen werden. Von den Molekülen des festen Lösungsmittels ist also beim Passieren der Grenzschicht nur mehr eine Arbeit:

$$\frac{\Sigma}{N_{Av}} - \frac{n}{N_{Av}} \cdot R(T - \Delta T)$$

zu leisten. Da in dem Arbeitsausdruck der erste Summand überwiegt, so passieren die Lösungsmittelmoleküle nach wie vor die Grenzschicht von der Seite der Lösung nach dem festen Stoff unter Arbeitsgewinn. Da somit alle Lösungsmittelmoleküle befähigt sind, von der Flüssigkeitsseite her, die Grenzschicht zu passieren, so wird entsprechend S. 204ff. die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit die Grenzschicht durchsetzenden Flüssigkeitsmoleküle durch den Ausdruck:

$$\nu_{Fl}' = k_{Fl} . n_{Fl}' . \alpha_{Fl}'$$

gegeben sein. Die Zahl der Moleküle, welche aus der festen Phase pro Zeit- und Flächeneinheit in die flüssige übertreten, wird entsprechend Gleichung (23) aber:

$$\nu_F' = k_F . n_F' . \alpha_F' . e^{-\left[\frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}} \cdot \frac{R(T-\Delta T)}{R(T-\Delta T)}\right]}$$

sein. Wegen des Schmelzgleichgewichts gilt dann:

$$k_{Fl} . n_{Fl}' = k_F . n_F' . e^{-\left(\frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}\right)}. \tag{26}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (25) und der nahen Gleichheit von n_{Fl} und n_{Fl}' sowie von n_F und n_F' wird dies weiter:

$$e^{-\frac{\Sigma}{RT}} = e^{-\left[\frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}\right]}$$

oder:

$$\frac{\Sigma}{RT} = \frac{\Sigma}{R(T-\Delta T)} - \frac{n}{N_{Av}}$$

bzw.:

$$\frac{n}{N} = \frac{\Sigma}{R}\left(\frac{1}{T-\Delta T} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Sigma}{R}\frac{\Delta T}{T^2}.$$

Wir erhalten somit endlich für die Gefrierpunktserniedrigung der verdünnten Lösung:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Sigma}\cdot\frac{n}{N}, \tag{27}$$

womit das van 't Hoffsche Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung kinetisch abgeleitet ist. Die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich aus der Schmelzwärme Σ, dem Verhältnis $\frac{n}{N}$ der Molzahlen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel und RT^2.

Nach F. A. Lindemann[1]) kann man sich vorstellen, dass beim Schmelzpunkt eines reinen kristallisierten Stoffes die um Raumgitterpunkte als Gleichgewichtslagen schwingenden Atome bzw. Moleküle sich durch Zusammenstoss direkt berühren, während dies bei tieferen Temperaturen nicht der Fall ist. Durch den direkten Zusammenstoss der Moleküle beim Schmelzpunkt wird die dauernde Aufrechterhaltung von Gleichgewichtslagen unmöglich gemacht, die Atome bzw. Moleküle können aneinander vorbeischlüpfen, der Stoff wird flüssig.

Während die Lindemannsche Auffassung des Schmelzpunktes eine kinetische Anschauung für das Schmelzen eines festen, mit seiner reinen Schmelze in Berührung stehenden Stoffes gewährt, bietet die oben entwickelte Auffassung eine solche für das Schmelzen eines mit einer Lösung im Gleichgewicht befindlichen festen Stoffes und verdeutlicht das Zustandekommen der Erniedrigung des Gefrierpunktes. Erhitzen wir einen reinen festen Stoff nur ganz wenig über seinen Schmelzpunkt, so wird er, da die Moleküle beim Schmelzpunkt bis zur direkten Berührung schwingen und durch direkten Stoss das Raumgitter zusammenbricht, oberflächlich und auch an vielen Stellen im Innern zu schmelzen beginnen, ebenso wie eine eben über den Siedepunkt erhitzte Flüssigkeit oberflächlich und im Innern verdampft.

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1911; Physik. Zeitschr. **11**, 609—612 (1910).

Überschreitungserscheinungen finden beim Schmelzen nur höchst selten statt. Da beim Schmelzpunkt des reinen festen Stoffes das Raumgitter zusammenbricht, so ist die Schmelztemperatur die höchste Temperatur, bei welcher der feste kristallisierte Stoff schmelzen kann. Der feste kristallisierte Stoff kann aber bereits bei tieferen Temperaturen schmelzen, wenn er mit einer Lösung zusammengebracht wird. Das Raumgitter bleibt dann zwar bestehen, aber oberfächlich treten Moleküle aus dem Raumgitter in die flüssige Phase über. Je konzentrierter die Lösung ist, um so leichter können Moleküle der festen Phase in die Grenzschicht eintreten und somit in die flüssige Phase übergehen, bei einer um so tieferen Temperatur vermag also der feste kristallisierte Stoff die entsprechende Anzahl von Molekülen zur Gleichgewichtseinstellung in die flüssige Phase zu senden.

9. In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, dass man auf Grund der van der Waalsschen Anschauungen eine kinetische Theorie für verdünnte Lösungen durchführen kann, wenn man die folgenden zwei Grundannahmen macht:

Die Volumina des reinen flüssigen Lösungsmittels und des aufzulösenden reinen festen Stoffes addieren sich zu dem Volumen der verdünnten flüssigen Lösung;

und:

Die Volumkorrektionsgrösse b der verdünnten Lösung setzt sich additiv aus den beiden Volumkorrektionsgrössen zusammen, die dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zugeschrieben werden müssen.

Aus diesen beiden Annahmen folgt kinetisch die Gleichheit des thermischen Druckes von reinem Lösungsmittel und verdünnter Lösung bei gleichen äusseren Bedingungen von Druck und Temperatur. Vermöge der Gleichheit des thermischen Druckes lassen sich dann das van't Hoffsche Gesetz $Pv = nRT$, sowie das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckverminderung, wie auch endlich das Arrheniussche Gesetz der Siedepunktserhöhung und das van't Hoffsche Gesetz der Gefrierpunktsverminderung kinetisch ableiten. Die von Ed. Riecke[1]) ausgearbeitete Theorie der Diffusion zeigt, wie noch erwähnt sei, dass noch ein weiteres Erscheinungsgebiet der verdünnten Lösungen bereits kinetisch behandelt werden kann.

Zum Schlusse sei noch betont, dass, weil die van der Waalssche Theorie für reine Flüssigkeiten nicht ausreicht, sie natürlich auch für

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 564—567 (1890).

verdünnte oder konzentrierte Lösungen nicht befriedigen kann. Es kann sich daher bei allen Versuchen einer kinetischen Lösungstheorie solange nur um kinetische Deutungen oder um ein kinetisches Plausibelmachen handeln, bis eine verbesserte kinetische Theorie der reinen Flüssigkeiten vorliegt. Wenn eine solche Theorie etwa unter Berücksichtigung der wirklichen Molekülgestalt und Zugrundelegung Boltzmann-van der Waalsscher Kräfte, d. h. solcher molekularer Anziehungskräfte, die nur auf Dimensionen gleich einem Moleküldurchmesser merklich wirken, vorhanden sein wird, dann wird natürlich auch eine neue, bessere kinetische Theorie der Lösungen unter den gleichen Annahmen auszuarbeiten sein.

Danzig, Anorgan-chem. u. elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule,
September 1916.

Diffusionsgrösse und Atomdurchmesser der Radiumemanation.

Von

Elisabeth Róna.

(Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Budapest.)

(Eingegangen am 22. 12. 16.)

Wenn ein Elektrolyt gelöst wird, verbindet sich das Ion mit dem Lösungsmittel und bildet grössere Komplexe.

Ob das Wasserstoffion freie Ladungen besitzt, um sich mit dem Lösungsmittel zu verbinden, ist bis jetzt nicht sicher festgestellt worden. Dass die Edelgase keine freien Ladungen besitzen und daher keine Hydrate im Sinne der chemischen Hydratation bilden, wissen wir bestimmt, so dass bei diesen nur die Attraktionskräfte wirksam sein können. Wenn es also gelingt, den Atomradius eines solchen Gases zu bestimmen, so erhält man den richtigen Wert, da durch Hydratbildung keine grösseren Werte vorgetäuscht werden.

Die Diffusionskonstante ist dem Atomradius proportional; durch experimentelle Bestimmung der ersteren kann also der Wert des zweiten mit Hilfe der molekularkinetischen Diffusionsformel von Einstein und Smoluchowski[1]) berechnet werden.

Herr Dr. G. v. Hevesy hat mich auf diese Fragen aufmerksam gemacht und mich dazu angeregt, die Diffusionskonstante der Radiumemanation zu ermitteln, da sie zu solchen Bestimmungen ganz besonders geeignet ist, weil ihre Konzentration mit der elektroskopischen Methode leicht bestimmt werden kann.

Die Diffusionskonstante der Radiumemanation hat Wallstabe[2]) schon früher bestimmt und ihren Wert 0·066 qcm Tag^{-1} gefunden. Dieser Wert ist aber zu klein um als richtig angenommen werden zu können, denn wäre er richtig, so müsste der Atomradius $40 . 10^{-8}$ oder noch grösser sein. Einen so grossen Durchmesser besitzen aber nur

[1]) Ann. d. Phys. [4] 47, 463 (1915).
[2]) Physik. Zeitschr. 4, 721 (1903).

viel kompliziertere Moleküle, wie z. B. Mannit, Resorzin oder kolloidale Teilchen.

Darum habe ich die Diffusionskonstante der Emanation nochmals bestimmt, und zwar in Wasser, Äthylalkohol, Benzol und Toluol.

Experimenteller Teil.

Zu meinen Versuchen verwendete ich in destilliertem Wasser gelöstes $RaCl_2$. Die Lösung enthielt 0·4—0·5 mg des genannten Radiumsalzes[1]), welches durch Sieden in ein zweites mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäss gebracht wurde. Auf diese Weise gewann ich die Radiumemanation. Die Diffusionskonstante habe ich nach der Graham-Stefanschen Methode bestimmt. Bei diesem Vorgehen kommt die diffundierende Lösung unter einer vertikalen Flüssigkeitssäule zu liegen und bildet bei der Diffusion die unterste Schicht. Um die Konvektion zu verhindern, gab ich ein wenig Harnstoff oder Glyzerin zur Emanationslösung.

Die verschiedene Konzentration der untereinander liegenden Schichten ergibt eine Verhältniszahl, aus der die Diffusionskonstante nach der folgenden Gleichung berechnet werden kann:

$$D = \frac{h^2}{4TK}.$$

Da bedeutet: h die Schichthöhe in Zentimeter,
T die Diffusionszeit in Tagen,
K die Funktion der Schichtkonzentrationsverhältnisse, deren Wert von der von Kawalki[2]) modifizierten Stefanschen Tabelle geliefert wird.

Die Versuchseinrichtung war der Schefferschen[3]) analog, mit den Modifikationen, welche dadurch bedingt waren, dass mit radioaktiven Gasen gearbeitet wurde und daher sehr gut schliessende Gefässe in Verwendung genommen werden mussten.

Eine mit Vakuumhahn verschliessbare Bürette war in das zylinderförmige Diffusionsgefäss eingeschmolzen und reichte bis an seinen Boden. Die ebenfalls mit Vakuumhahn montierte Ausflussröhre war am platten Deckel des Diffusionsgefässes angeschmolzen. Bei Inhalt der

---

[1]) Für die Überlassung dieses Präparates möchte ich dem Herrn a. o. Prof. Dr. Körösy und den Herren Dozenten Hevesy u. Weszelszky auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

[2]) Wied. Ann. 52, 185 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 390 (1883).



Bürette von 14·92 ccm war die zu meinen Experimenten gebrauchte Flüssigkeitsmenge 59·68 ccm. Die Schichthöhe wurde, wie es üblich ist, mit dem Kathetometer bestimmt. In der Berechnung wurde das Mittel der drei unteren Schichten benutzt, die vierte Schicht gab etwas verschiedene Werte und wurde in jedem Versuch besonders berücksichtigt.

Bei den Versuchen wurde streng auf die Konstanthaltung der Temperatur geachtet. Meine Versuche waren in einem mit Gasofen und Regulator versehenen Zimmer durchgeführt worden. Die Temperatur schwankte vom September bis April zwischen 25—27°, im Sommer wurden die Versuche in einem Kellerlokal mit hochangebrachtem Fenster gemacht. In beiden Räumen schwankte die Temperatur während eines Versuches um ± 0·2°.

Das Diffusionsgefäss war an einer sehr massiven Holzplatte mit Eisenklammern erschütterungsfrei befestigt.

Das Unterschichten dauerte ungefähr eine Stunde. Die Trennung der Flüssigkeit in vier gleichmässige Schichten geschah durch Herablassen von je 14·92 ccm einer schweren Flüssigkeit. In Anwendung kamen CCl_4 bei Wasser und Benzol, Olivenöl bei Äthylalkohol und Glyzerin bei Versuchen mit Toluol. Die Diffusionszeit ist hier für die erste und zweite Schicht vom Beginn der Niederströmung bis zu der halben Abtrennung der betreffenden Schicht gerechnet. Für die dritte und vierte Schicht ist sie vom Beginn der Abtrennung der dritten Schicht berechnet, da man die Diffusion zu dieser Zeit als beendet betrachten kann.

Die verdrängten Flüssigkeitsmengen wurden in einem mit Vakuumhähnen versehenen Gefässe einzeln aufgefangen. Der Emanationsgehalt der einzelnen Schichten ist, wie üblich, mit dem Elektroskop[1]) bestimmt worden. Die Ladung des Elektroskops geschah mit 220 Volt negativer Ladung. Die Ablesungen habe ich 3·5 Stunden nach der Einführung der Emanation vorgenommen, da zu dieser Zeit die Emanation mit dem aktiven Niederschlag im Gleichgewichte ist. Da die Bestimmungen für die vier Schichten nicht zu gleicher Zeit erfolgen konnten, musste eine Korrektion, in der die Zerfallskonstante[2]) der Emanation berücksichtigt war, bei der Berechnung herangezogen werden. Die so erhaltenen Werte ergaben die relative Emanationskonzentration der einzelnen Schichten.

Da meine Versuche nicht bei derselben Temperatur vorgenommen wurden, habe ich, um sie miteinander vergleichen zu können, alle auf

[1]) Rutherford, Radioactive Substances and their Radiation. p. 92. 1912.

[2]) Ebenda Appendix C.

18° umgerechnet. Den Temperaturkoeffizienten habe ich nach den Berechnungen von Nernst[1]) und den Versuchen von Schumeister[2]), Long[3]) und Weber[4]) 2·6% gewählt.

Im folgenden teile ich die ausführliche Beschreibung eines Versuches mit:

Schicht	Emanationsgehalt in 14·92 ccm	Emanationsgehalt in 1 ccm	per 10 Mille	Stefansche Zahl	$D_{16\cdot5^0}$	D_{18^0}
I	1·94	0·130	12·23	0·8316	0·912	0·947
II	74·85	5·03	472·8	0·6929	0·883	0·917
III[5])	514·35	34·55	3248·0	—	—	—
IV	994·46	66·65	6267·0	0·5539	1·007	1·045
					Mittel	0·970

	$\frac{h^2}{4}$	Versuchsdauer in Tagen	
I	0·739 cm	I	0·974
II, III, IV	0·600 cm	II	0·980
		III, IV	1·077

Aus zehn weiteren Versuchen erhaltene Mittelwerte:

	0·942
	0·975
	0·945
	0·888
	1·077
	0·910
	1·023
	1·110
	0·995
Mittel	0·985

Aus dieser Zusammenfassung folgt, dass die Diffusionskonstante der Emanation im Mittel 0·985, d. h. nahezu 1 ist, was den Voraussetzungen durchaus entspricht. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt immerhin 10%, doch wenn wir bedenken, dass die Bestimmung der Diffusion mit sehr viel technischen Schwierigkeiten verbunden ist und die Fehlergrenze in der Strahlungsmethode 1—2% ist, können wir das oben erwähnte Ergebnis als zufriedenstellend betrachten.

Im folgenden teile ich meine Versuchsergebnisse mit Äthylalkohol,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 614 (1888).
[2]) Wien. Ber. **79**, 603 (1879).
[3]) Wied. Ann. **9**, 613 (1880).
[4]) Wied. Ann. **7**, 469 (1880).
[5]) Die Diffusionskonstante für die dritte Schicht habe ich aus bekannten Gründen nicht berechnet. Siehe Scheffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 394 (1888).

Benzol und Toluol mit. Die Versuchsanordnung war mit der oben erwähnten identisch.

Den Äthylalkohol habe ich aus einem Handelspräparat durch Reinigen, Trocknen über Pottasche, CaO und fraktionierte Destillation gewonnen. Die Diffusionskonstante aus fünf Versuchen hat die folgenden Werte ergeben:

	2·258
	2·493
	2·140
	2·478
	2·301
Mittel	2·332

Das Benzol war ein chemisch reines, thiophenfreies Kahlbaumsches Präparat. Die erhaltenen Werte sind:

	2·080
	2·006
Mittel	2·043

Das Toluol habe ich aus einem Kahlbaumschen Handelspräparat durch mehrmaliges Waschen mit konz. HCl und konz. H_2SO_4 und Wasser gereinigt und fraktioniert.

Die Diffusionskonstante war:

	2·231
	2·395
Mittel	2·313

Berechnung.

Die molekularkinetische Diffusionsformel von Einstein[1]) und Smoluchowski[2]) ist:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta S}, \quad \text{woraus sich} \quad S = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta D}$$

berechnet, wo:

R die Gaskonstante $= 8{\cdot}31 . 10^7$,
T die absolute Temperatur $= 291$,
η_{18}[3]) die Viskosität,
N die Avogadrosche Konstante $= 6{\cdot}2 . 10^{23}$,
D die Diffusionskonstante in absoluten Einheiten

bedeuten.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **17,** 549 (1905); **19,** 289 (1906).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **21,** 756 (1906).

[3]) Die Werte der Viskositäten von Wasser und Äthylalkohol habe ich aus Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen entnommen, ihre Werte für Benzol und Toluol habe ich experimentell bestimmt.

Für Wasser ist:

$$D = \frac{0{\cdot}985}{86\,400} = 1{\cdot}14\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}0105\,.$$

Aus diesen Werten berechnet, ergibt sich für S der Wert $1{\cdot}75\,.\,10^{-8}$.

Für Äthylalkohol ist:

$$D = \frac{2{\cdot}332}{86\,400} = 2{\cdot}69\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}01239, \quad S = 0{\cdot}63\,.\,10^{-8},$$

für Benzol:

$$D = \frac{2{\cdot}043}{86\,400} = 2{\cdot}36\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}00669, \quad S = 1{\cdot}30\,.\,10^{-8}$$

für Toluol:

$$D = \frac{2{\cdot}313}{86\,400} = 2{\cdot}67\,.\,10^{-5},$$

$$\eta_{18} = 0{\cdot}006124, \quad S = 1{\cdot}24\,.\,10^{-8}.$$

Wenn wir also den Atomdurchmesser für verschiedene Lösungsmittel berechnen, bekommen wir verschiedene Werte, die Abweichungen bei Wasser, Benzol und Toluol sind nicht sehr gross, grösser ist die Abweichung bei Äthylalkohol. Diese Verschiedenheiten rühren von der Inkonstanz der in der Formel vorkommenden ηD-Werte her[1]). Denn wäre dieser Wert konstant, so würden alle Atomdurchmesser für verschiedene Lösungsmittel gleich sein. Solange wir mit der Einstein-Smoluchowskischen Formel arbeiten müssen, können wir auf bessere Übereinstimmung nicht rechnen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Diffusionskonstante der Radiumemanation in Wasser, Äthylalkohol, Benzol und Toluol bestimmt worden. Dieser Wert ist für Wasser 17mal, für Toluol 6mal grösser als die entsprechenden Werte von Wallstabe.

Mit Hilfe der Diffusionskonstante wurde der Atomradius der Emanation aus der Einstein-Smoluchowskischen molekularkinetischen Diffusionsformel berechnet.

Zwischen der Diffusionskonstante und der Viskosität wurde keine Proportionalität gefunden.

---

[1]) Svedberg, Exist. d. Mol. S. 60, 1912: Thovert fand für verschiedene Lösungsmittel $\eta D = 98$. Svedberg hat grössere Werte gefunden: für Wasser 110, ich habe für Wasser 119, für Benzol 156·6, Toluol 163 und für Äthylalkohol den sehr grossen Wert von 339 berechnet.

Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle.

Von

J. Czochralski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 16.)

Die Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) geht, wie Tammann gezeigt hat[1]), bei den nichtmetallischen Stoffen in der Regel glatt von statten. Bei den Metallen konnte dagegen infolge deren Undurchsichtigkeit das Tammannsche Verfahren nicht angewandt werden. Einige Untersuchungsergebnisse des Verfassers legten es nahe, die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen auf einfache Weise durchzuführen. Das Verfahren beruht auf der Messung der Höchstgeschwindigkeit, mit der man einen dünnen Kristallfaden des betreffenden Metalles aus seiner Schmelze kontinuierlich ziehen kann, ohne dass ein Abreissen des Fadens erfolgt.

Die erforderliche, in Fig. 1 wiedergegebene Vorrichtung besteht aus dem Stativ S, der Führungsscheibe F'' mit den beiden Führungen F' für den Seidenfaden F, an dem ein Mitnehmer M aus Glas für den Kristallfaden K befestigt ist. Die Schmelze Sch befindet sich in einem Holzkohlentiegel H mit einer seitlichen Bohrung für das Thermometer. Durch ein leicht regulierbares Uhrwerk U kann der Seidenfaden F leicht aufwärts und abwärts bewegt werden. Zur Messung der Geschwindigkeit dient der Zeiger Z und die Millimeterskala MS. Um das Anhaften der Schmelze an dem Mitnehmer M zu erleichtern, versieht man dessen Spitze a (Fig. 2) durch Reiben in dem halberstarrten breiigen Metall mit einem dünnen Metallüberzug.

Für die Versuchsausführung wird der Mitnehmer M in das flüssige, etwas überhitzte Metall getaucht und der Apparat, nachdem sich die Temperatur des Schmelzpunktes eingestellt hat, in Tätigkeit gesetzt. Infolge der Kapillarkraft zieht der Mitnehmer M zunächst eine kleine

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903.

Menge des flüssigen Metalles empor, das beim Passieren der Kristallisationsgrenze $e-e$ (Fig. 3) in einer gewissen gleichbleibenden Entfernung von der Schmelze erstarrt und neue Mengen des flüssigen Metalles nach sich zieht. Bei übereinstimmender Geschwindigkeit werden lange zylindrische Fäden erzielt, während Unterschiede in der Ganggeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Kristallisation ein Verdicken, bzw. bei zurückbleibender Kristallisationsgeschwindigkeit ein

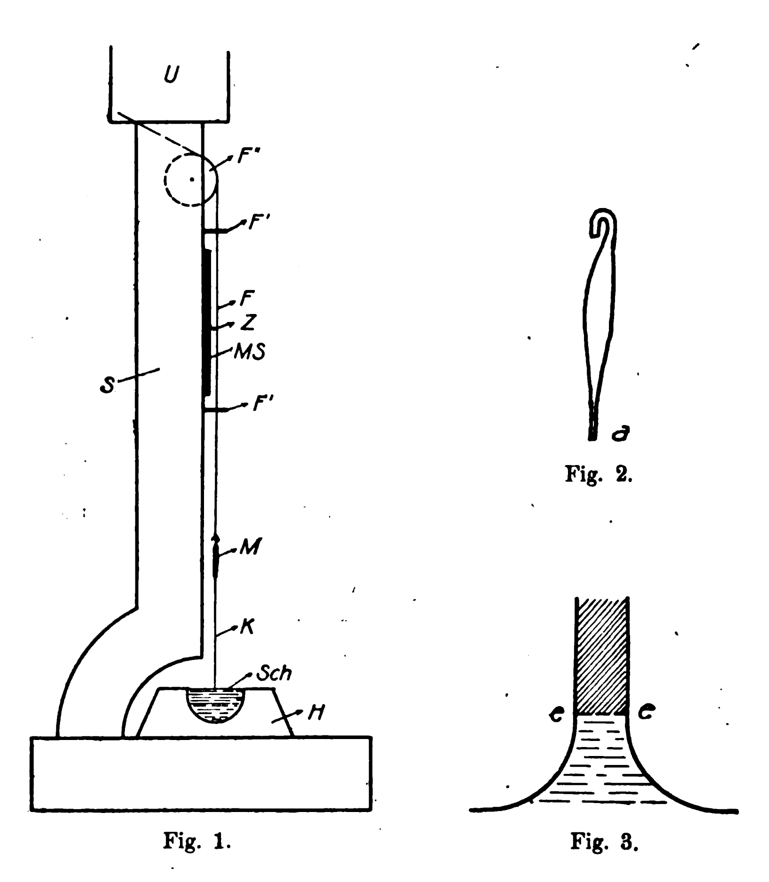


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Verjüngen und Abbrechen des Kristallfadens zur Folge haben. Durch geeignete Ätzverfahren konnte man nachweisen, dass es sich in der Tat um homogene langgestreckte Kristallnadeln handelte.

In der Zahlentafel ist die Kristallisationsgeschwindigkeit einiger Metalle in der Nähe des Schmelzpunktes wiedergegeben. Unterkühlungen wurden nur bei Zinn, und zwar nur in einem Fall beobachtet; die Unterkühlung erstreckte sich bis auf 2° unterhalb des Schmelzpunktes,

eine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit innerhalb dieses Gebietes war nicht zu beobachten[1]).

Zahlentafel.

Metall	Schmelzpunkt	KG in mm pro Minute etwa	Durchmesser des zylindrischen Metallfadens in mm	Länge der erhaltenen Kristallfäden in mm	Ätzmittel
Zinn	232°	90	0·2, 0·5, 1·0	bis 150	Kaliumchlorat-Salzsäure (1 + 1000)
Blei	320°	140	0·2, 0·5, 1·0	bis 120	Salzsäure 1·12
Zink	416°	100	0·2, 0·5, 1·0	bis 190	Salzsäure 1·12

[1]) Über die allgemein-theoretischen Schlussfolgerungen s. auch J. Czochralski, Veränderung der Korngrösse und der Korngliederung in Metallen, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1916 (im Erscheinen).

Das absolute System der Farben.

Zweite Abhandlung.

Von

Wilhelm Ostwald.

(Eingegangen am 3. 2. 17.)

In einer ersten Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die Grössen der allgemeinen Farbengleichung $r+w+s=1$ (r = reine Farbe, w = Weiss, s = Schwarz) bei ihrer Messung absolute Werte geben, nämlich solche, welche von allen anderen Bestimmungen und Beziehungen unabhängig sind. Sie sind sogar von den Einheiten des Raumes, der Zeit und der Energie unabhängig und können in solcher Beziehung absolut in einem noch höheren Sinne genannt werden, als die gewöhnlich absolut genannten Masszahlen der Physik, welche sich von den Einheiten von Raum, Zeit und Energie abhängig erweisen.

Durch diese allgemeine Gleichung werden zwei von den drei Bestimmungsstücken jeder Farbe festgestellt, und es ist willkürlich, welches Paar man bevorzugt. Die genauere Untersuchung der psychophysischen Verhältnisse des Farbensehens haben ergeben, dass am zweckmässigsten Weiss und Schwarz als unmittelbar anzugebende Werte behandelt werden. Demgemäss sind in der Charakteristik oder der Kennziffer jeder analysierten Farbe die Werte für w und s unmittelbar anzugeben, wodurch man für die Kenntnis der Reinheit auf die Ausführung einer kleinen Rechnung gemäss der Formel $r = 1 - w - s$ angewiesen ist.

Zur vollständigen Kennzeichnung einer Farbe gehört nun als drittes unabhängiges Datum die Angabe der Stelle des Farbenkreises, den die enthaltene reine Farbe einnimmt. Selbst wenn man Anfangspunkt und Fortschrittssinn als festgestellt ansieht und zur Einteilung das Prinzip der inneren Symmetrie benutzt, bleibt doch für den Farbton eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des beleuchtenden Lichtes sowie von der subjektiven Beschaffenheit des Auges übrig. Dieses Element der Farbe teilt deshalb, wie a. a. O. dargelegt wurde, nicht die ab-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 129 (1916).

solute Beschaffenheit mit jenen anderen Elementen und bedarf deshalb einer besonderen Festlegung.

Um eine erstmalige Anschauung von der Beschaffenheit eines rationellen Farbenkreises zu gewinnen, habe ich unter Benutzung weissen Tageslichtes den für mein Auge gültigen Farbenkreis in 100 gleichabständigen Stufen hergestellt. Dieser Kreis dient als Grundlage für einen in Vorbereitung befindlichen Farbenatlas mit rund 3000 analysierten Farben in systematischer Verteilung und somit für alle künftigen Arbeiten, die mit diesem Atlas ausgeführt oder auf ihn bezogen werden. Ich musste mir deshalb die Frage stellen, ob sich für diese Grundlage nicht eine bessere Festlegung beschaffen liesse, als die Aufbewahrung eines oder einiger Exemplare jenes Farbenkreises in Gestalt getünchter Blätter oder Karten, da deren Unveränderlichkeit bei weitem nicht so gut gesichert ist, wie die des internationalen Meters und Kilogramms. Einige Punkte des Kreises lassen sich allerdings durch bestimmte Pigmente hinreichend genau definieren. Dies gilt insbesondere für den Anfangspunkt, das reine Gelb. Aber bei der nicht unerheblichen Verschiedenheit, welche die Farbe der Pigmente, auch wenn sie chemisch gut definiert sind, wie Zinnober, Caput mortuum (Eisenoxyd), Kadmiumgelb (Kadmiumsulfid), je nach der Korngrösse aufweist, ist ein solches Verfahren zu unvollkommen, um allgemeine Anwendung zu haben.

Völlig eindeutig lässt sich dagegen die Zuordnung zu den Farben des Spektrums bewirken. Zwar deckt dieses nur rund $^4/_5$ des Farbenkreises; das fehlende Fünftel mit den purpurroten Farbtönen lässt sich aber durch die grünen Gegenfarben definieren, so dass kein tatsächlicher Mangel besteht.

Den Farben des Spektrums sind nun die Schwingungszahlen der entsprechenden Lichtarten eindeutig zugeordnet. Gibt man also an, welche Schwingungszahlen den im Spektrum vertretenen Farbtönen eines gegebenen rationell geteilten Farbenkreises zukommen, so ist dieser vollkommen eindeutig definiert. Ebenso wie jedes Maß und Gewicht durch seine Beziehung auf die internationalen Urtypen des Meters und Kilogramms festgelegt sind, lässt sich jeder Farbton durch die Angabe der Schwingungszahl des entsprechenden homogenen Lichtes festlegen, und die Definition ist solange absolut gesichert, als ein Exemplar der zugehörigen Zahlentabelle vorhanden und zugänglich ist.

Man gelangt zu einem Vergleich der spektralen Farben mit denen der Aufstriche, aus denen der reelle Farbenkreis besteht, auf folgende Weise: An einem Spektroskop, dessen Messwerk auf Schwingungszahlen,

bzw. Wellenlängen geeicht ist, wird das Okular durch einen einfachen Spalt ersetzt, der den gleichen optischen Ort einnimmt, wie der Schnittpunkt des Fadenkreuzes im Okular. Man kann diese Einstellung bewirken, wenn man letzteres auf eine bestimmte Linie, z. B. Natriumlicht einstellt, und dann bei feststehendem Fernrohr den Spalt so einstellt, dass er die Natriumlinie aufnimmt. Man erkennt dies daran, dass man beim Heranbringen des Auges an den Spalt die vordere Prismenfläche in hellem gelbem Licht leuchten sieht.

Lässt man starkes weisses Licht in den Apparat fallen, so kann man durch Bewegen des Fernrohrs in gleicher Weise jeden Ort des Spektrums mittels der Meßschraube einstellen und sieht die entsprechende Farbe als helle gleichförmige Fläche im Fernrohr. Bringt man neben diesem in deutlicher Sehweite eine Karte mit dem zu bestimmenden Aufstrich in möglichst reiner Farbe an, so bedarf es nur einer kleinen Bewegung des Auges, um beide Farben miteinander zu vergleichen. Man kann so jene Spektralfarbe ermitteln, welche der Farbe des Aufstriches gleich ist, und aus der Ablesung der Schraube ergibt sich die zugehörige Wellenlänge.

Die Genauigkeit der Einstellung habe ich bei fünfmaliger Einstellung etwa gleich einer Stufe des hundertteiligen Farbenkreises gefunden. Durch Wiederholung lässt sie sich natürlich steigern. Sie nähert sich also einigermassen der Schwelle. Durch Abänderung des Verfahrens, so dass beide Farben unmittelbar nebeneinander erscheinen, wofür sich alsbald verschiedene optische Möglichkeiten anbieten, lässt sich eine weitere Steigerung der Genauigkeit bewirken. Zunächst genügt diese grundsätzliche Feststellung der vorhandenen Möglichkeiten, da die experimentelle Ausführung einer entsprechenden messenden Arbeit in eine spätere Phase der Angelegenheit gehört.

Die nachfolgende Tabelle gibt die von mir erhaltene Beziehung zwischen den Nummern meines Farbenkreises und den Wellenlängen des farbgleichen homogenen Lichtes wieder.

Nr.	Wellenlänge	Nr.	Wellenlänge
00	573·4	08	581·0
01	574·4	09	582·0
02	575·2	10	583·8
03	576·0	11	584·2
04	576·9	12	585·6
05	577·9	13	587·0
06	578·9	14	588·1
07	580·0	15	589·1

Nr.	Wellenlänge	Nr.	Wellenlänge
16	591·0	67	483·8
17	593·0	68	484·3
18	595·5	69	484·8
19	598·0	70	485·2
20	601·0	71	485·9
21	605	72	486·6
22	610	73	487·3
23	616	74	488·0
24	626	75	488·7
25	640	76	489·4
44	459	77	490·1
45	463	78	491·0
46	466	79	491·9
47	468·6	80	492·9
48	470·7	81	493·9
49	472·2	82	495·0
50	473·7	83	496·0
51	474·2	84	497·2
52	475·1	85	498·6
53	475·9	86	501·0
54	476·6	87	503·3
55	477·1	88	506·8
56	477·7	89	515·0
57	478·3	90	537
58	478·9	91	554
59	479·4	92	558
60	480·0	93	561
61	480·7	94	563·8
62	481·3	95	565·8
63	482·0	96	567·7
64	482·4	97	569·3
65	482·8	98	570·8
66	483·3	99	572·1

Zwischen 25, dem langwelligen Spektralrot, und 44, dem kurzwelligen Spektralviolett, liegt die spektrale Lücke des Farbenkreises, für deren Farben somit keine Wellenlängen angegeben werden können. Sie sind aber durch die Wellenlängen ihrer Gegenfarben 75 bis 96 definiert. Allerdings wird hierdurch ein neues Element in diesen Teil der Definition hineingebracht, nämlich die Gegenfarbenbeziehung, welche ihrerseits nicht absolut ist, sondern von Beleuchtung und Auge abhängt. Für dieses Fünftel des Farbenkreises versagt somit begrifflich das absolute Verfahren, wenn auch praktisch schwerlich eine merkliche Unsicherheit bedingt wird.

Auf den eigentümlichen Verlauf der Wellenlängen im Farbenkreise habe ich bereits[1]) hingewiesen: es wechseln Gebiete schneller und langsamer Änderung der Farbe mit der Wellenlänge; in gleichem Maße ändert sich der mittlere Fehler der Einstellung. Es ist hier nicht der Ort, auf die theoretische Bedeutung dieses Verhaltens einzugehen; für das vorliegende Problem ergibt dieser Tatbestand die Vergeblichkeit jedes Versuches, ein System der Farben auf etwaige Beziehungen der Wellenlängen zu gründen oder mit Hilfe rein optischer Methoden (Interferenzfarben und dergleichen) die Gesamtheit der Farben darzustellen.

Durch die vorstehende Tabelle ist es nun allgemein möglich geworden, im Falle eines etwaigen Verlustes den Farbenkreis zu rekonstruieren, der den bevorstehenden Publikationen zur Farbenlehre, insbesondere dem Farbenatlas zugrunde liegt.

---

[1]) Physikalische Zeitschrift 1916, S. 358.

Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und Korngrösse.

Von

Emil Podszus.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 17.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen ist auch in letzten Jahren vielfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). In fast allen Fällen gestattete die Nernst-Brunnersche Hypothese eine ausreichende Erklärung und quantitative Berechnung. Auftretende Abweichungen lassen sich meist aus der Überlagerung langsam verlaufender Reaktionen in homogener Phase erklären[2]), die dann die Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Der Verfasser wurde bei der Untersuchung von kolloiden Anlagerungen zur Erzeugung plastischer Massen, insbesondere nach Art der Tone giessbarer Massen[3]) zur Anätzung schwer löslicher, sogenannter unlöslicher Oxyde mit Säuren geführt, die einige bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten zeigte. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Anätzbarkeit feiner Korngrösse in der Grössenordnung von ca. 1 μ. Es wurde dabei selbst bei sonst vollkommen unlöslichen Stoffen eine erhebliche Löslichkeit gefunden, die es erwarten lässt, dass bei genügender Aufbereitung, Säureneinwirkung und Temperatursteigerung eine völlige Lösung in verhältnismässig kurzer Zeit einzutreten vermag; und zwar müsste man eine Lösung im wesentlichen proportional der entwickelten Oberfläche erwarten. Die Versuche zeigten nun als Resultat, dass die Lösungsgeschwindigkeit offenbar in so ausserordentlichem Grade von der Krümmung der Oberfläche abhängt, wie sie sonst selbst bei ganz schwer löslichen Salzen nicht gefunden wurde. Dabei handelt es sich nicht um eine vereinzelte Erscheinung, sondern bei allen untersuchten Stoffen trat sie in gleichem Grade hervor.

[1]) Ausführliche Literaturzusammenstellung siehe bei Traube, Zeitschr. f. Elektrochemie 19, 143, 144 (1913).

[2]) Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl., S. 610 ff.

[3]) Kolloidzeitschrift. XX (1917) H. 1.

Experimenteller Teil.

Die Untersuchung wurde zunächst auf fein gemahlenes Pulver aus sehr schwer löslichen Oxyden beschränkt, und zwar von Aluminiumoxyd, Thoroxyd, Zirkonoxyd, die praktisch als unlöslich in Salzsäure anzusehen sind.

Um einigermassen vergleichbare Werte zu gewinnen, wurde auf folgendem Wege versucht, eine reproduzierbare Oberfläche zu erhalten. Die sehr reinen Oxyde wurden zunächst geschmolzen (ThO_2 wurde, nachdem es gepresst war, bis auf 2300° erhitzt), um die ganze Masse möglichst homogen und dicht zu erhalten. Nach dem Zerkleinern auf eine gleichmässige Korngrösse von ca. $^1/_2$ mm folgte ein langandauernder (bis 200 Std.) Mahlprozess in einer Stahlkugelmühle. Um zu möglichst feinen Pulvern zu gelangen, war es nötig, die Kugeln nach Zahl und Grösse von Stoff zu Stoff auszuprobieren. Das Vermahlen geschah trocken. Dadurch wurde ebenso wie beim Nassmahlen ein gleichmässiges sehr feines Pulver erreicht, ferner die durch das Vermahlen hineinkommenden Verunreinigungen, vornehmlich Eisen, erheblich verringert, desgleichen wurde die lange Einwirkung des Lösungsmittels vermieden. Die so gewonnenen Pulver besassen durchweg eine Teilchengrösse unterhalb 3 μ, wie aus der mikroskopischen Beobachtung hervorging. Alle Teilchen zeigten, in Wasser genügend verteilt, lebhafte Brownsche Bewegung, um eine Ruhelage schwingend, nur wenige in der Grössenordnung 0·5 μ zeigten lebhaftes Fortschreiten. Die mikroskopische Beobachtung zeigte, dass die sichtbaren Teilchen fast alle von derselben Grössenordnung waren. Die Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengrösse geschah auf zwei Arten. Beide ergeben der Grössenordnung nach das gleiche Resultat. Einmal wurden sie mit einem Zeissschen Okularmikrometer direkt gemessen. Besonders günstig war es, wenn mehrere Teilchen nebeneinander in einer Reihe lagen. Aus den gewonnenen Werten wurde dann der Mittelwert gebildet. So wurden beispielsweise bei einem Pulver von durchschnittlicher Korngrösse 0·8 μ nur 10% der Teilchen über 1 μ gefunden. Das grösste beobachtete Teilchen war 2·5 μ gross. Diese Messung dürfte annähernd den richtigen Wert ergeben, da offenbar nur ein sehr geringer Bruchteil in dem Gebiet mikroskopischer Verzerrung liegt, wie aus der Übereinstimmung mit den nach der zweiten Methode gewonnenen Werten folgt. Danach wurde 0·01 gr Substanz in 100 ccm H_2O sorgfältig verteilt, was auch ohne Anwesenheit stabilisierender Elektrolyte gelang. Eine abgewogene Menge wurde auf den Objektträger gebracht und die sichtbaren Teilchen ausgezählt, und zwar wurde meist das ganze Gesichtsfeld ausgezählt, nachdem sich

die Teilchen gesetzt hatten. Mit Hilfe des spezifischen Gewichts konnte dann, wenn Kugelgestalt angenommen wurde, aus der Zahl der Teilchen der Durchmesser bestimmt werden. Da die Teilchen allergrösstenteils grösser als 0·1 μ waren, so erscheint dieses Verfahren zulässig, weil man wohl annehmen kann, dass die Aufquellung der Oberfläche erst unterhalb dieser Grössenordnung merkbar wird und man bis dahin noch die Eigenschaften der Materie in Masse annehmen darf. Es ergab sich für Al_2O_3 für eine Korngrösse von 2—0·5 μ, als durchschnittliche Grösse 1·8 μ. Teilchen dieser Grössenordnung waren weit im Überschuss (mikroskopische Ausmessung). Für ThO_2 wurde 1—0·5 μ gefunden, als durchschnittliche Teilchengrösse 0·9 μ, desgleichen für ZrO_2 0·8 μ. Durch Auszählen wurde die gleiche mittlere Grössenordnung gefunden, so dass die Masse, die auf die nicht sichtbaren Teilchen verteilt ist, klein sein muss im Vergleich zu der übrigen.

Die Massen waren sehr rein und rein erschmolzen. Die einzige Verunreinigung, die durch das Mahlen hineinkam, war Eisen in der Grössenordnung von 1%.

Die lebhafteste Brownsche Bewegung zeigte entsprechend seiner feinsten Verteilung ZrO_2. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Das Pulver befand sich im Becherglase 1 (vgl. nebenstehende Figur), das oben mit der Gummischeibe 2 verschlossen war, die mit einer Öffnung versehen war, in der sich ein für diesen Zweck abgeänderter Wittscher Rührer bewegte. Die Abänderung bestand in zwei seitlichen nach den Ecken reichenden offenen Rohransätzen, die eine vollkommene Durchrührung auch des in den Ecken lagernden Pulvers sicherten. Dieses Becherglas stand in einem Thermostaten, der innerhalb 40 Stunden die Temperatur bis auf weniger als $^1/_{10}{}^0$ konstant zu halten gestattete. Die Heizung geschah durch die strahlende Wärme einiger Kohlefadenlampen, die elektrisch reguliert wurden. Die Rührgeschwindigkeit betrug 980 Touren in der Minute. Nach dem Einsetzen des Glases mit den abgewogenen Mengen in den auf die bestimmte Temperatur geheizten Thermostaten, Einstellung der Rührgeschwindigkeit, wurde die vorgewärmte Säure zugegeben. Nach der Beendigung des Versuches wurde das Becherglas so schnell wie möglich aus dem Thermostaten entfernt, der Inhalt durch ein Filter in eine Messflasche gefüllt und mit dem Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, von dem dann Portionen zur Analyse genommen wurden. Beim Filtrieren wurde dafür Sorge getragen, dass das Filtrat absolut klar war; dann war auch bei der hohen Säurekonzentration ein Durchgehen nicht sichtbarer Teilchen ausgeschlossen.

Die angewandte Substanzmenge betrug meist 5 gr, der 100 ccm Säure zugegeben wurden. Nach je weiteren 10 Stunden wurden wiederum je 100 ccm hinzugegeben, so dass das Verhältnis zwischen Säure und Pulver annähernd das gleiche blieb. Veränderung der Konzentration durch den Lösungsprozess war bei dem Überschuss der starken Säure unwesentlich. Um eine Änderung der Konzentration durch das Verdampfen zu vermeiden, wurde zunächst eine 20%ige Säure benutzt. Aber auch bei anderen Konzentrationen war am Schluss, wie die Titration zeigte, der Titer nur unwesentlich geändert. In der folgenden Analyse wurde nur die Menge des gelösten Oxydes bestimmt, nachdem die Trennung vom Eisen vollzogen war. Aluminium wurde durch Kalilauge oder Thiosulfat vom Eisen getrennt, mit folgender Umfällung. Desgleichen wurde Zirkon mittels Thiosulfat getrennt und durch Ammoniakumfällung von Alkali befreit. Thoriumoxyd wurde aus dem Oxalat gewonnen.

Resultate.

Tabelle 1.

Temperatur 60°. Säure: HCl 20·02 — 20·1%.

Zeitdauer in Stunden	Gelöste Menge von Al_2O_3	ThO_2	ZrO_2	in %
1/4	1·7	0·45	0·56	—
1/2	1·8	0·50	0·59	—
1	1·94	0·88	0·73	—
5	2·3	0·82	1·14	—
10	2·65	0·93	1·24	—
20	3·7	1·26	1·51	—
30	4·0	1·37	1·62	—
40	5·06	1·49	1·70	—

Die Versuche wurden mit zwei Pulverproben derselben Mahlung parallel angestellt.

Tabelle 2 zeigt an dem Beispiel der Tonerde gleicher Mahlung wie bei 1, dass die gewonnenen Werte keine Zufallswerte sind.

Tabelle 2.

Al_2O_3	Temperatur 60°.	HCl 20%
1/4 Std.	1·66%	—
1/2 "	1·78 "	—
10 "	2·56 "	—
40 "	5·00 ,	

Eine Portion anderer Mahlung zeigte die gleiche Abnahme, nur war die gelöste Menge etwas grösser, da das Korn feiner war.

Al_2O_3. 240 Std. gemahlen. HCl 20%.
Temperatur 60°. Durchschnittliche Korngrösse 0·9 μ.

1/4 Std.	2·4 %	—
1 „	3·6 „	—
10 „	4·2 „	—
30 „	6·4 „	—
40 „	7·0 „	—

Den Einfluss der Temperatur und des Säuregehaltes zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Al_2O_3 gleicher Mahlung wie 1, Temperatur 68°.

Konzentr.	2·4 %	5 %	20 % der Säure HCl.
nach 1/4 Std.	1·8 „	—	—
5 „	2·24 „	2·74 %	3·94 %
20 „	3·94 „	4·30 „	5·36 „ gelöst.

Praktisch ergibt sich zunächst das Resultat, dass man bei genügender Zerkleinerung und Steigerung der Temperatur diese Stoffe in verhältnismässig kurzer Zeit vollständig in Säuren auflösen kann, während sich sonst bei ebenen Flächen eine kaum nachweisbare Wirkung zeigt. In allen untersuchten Fällen findet man verhältnismässig das gleiche Resultat, dass zunächst die gelöste Menge beträchtlich ist, dann aber schnell abnimmt, um bald zu Werten zu gelangen, die im Einklang mit der Forderung der Proportionalität der dann noch vorhandenen Oberfläche sind. Das Bild ist zwar dadurch getrübt, dass keine Pulver einheitlicher Grösse verwandt werden konnten, und somit die Grösse der wirksamen Oberfläche nicht bestimmbar ist. Aber da zu jedem Versuch ein bestimmtes Quantum derselben Pulversorte verwandt wurde und die einzelnen Versuche untereinander so gute Übereinstimmungen zeigten, als man erwarten durfte, sind die Resultate von gröberen zufälligen Fehlern frei, die bei der Verwendung neuer Pulver hatten entstehen können. Desgleichen scheint bei der geringen gelösten Menge und der ausserordentlichen Grösse der vorhandenen Oberfläche eine sehr wesentliche Abnahme der freien Oberfläche nicht wahrscheinlich. Um nun zu prüfen, ob durch das Anätzen grössere Mengen feinster Teilchen verschwunden sind, wurde das Pulver nach längerem starken Rühren in Äther abgeschlämmt, so dass etwa 5% der

allerfeinsten Teilchen entfernt wurden. Diese Methode ist allerdings nicht vollständig zuverlässig, da es nicht sicher ist, ob auch etwaige absorbierte Teilchen entfernt sind, wird aber den Teil geringster Grösse hauptsächlich entfernt haben. Mit Proben des so gewonnenen Pulvers wurden die gleichen Versuche gemacht, deren Übersicht Tabelle 4 gibt.

Tabelle 4.

Substanz	Al_2O_3	Temperatur 60°, Säure HCl, 20%.
nach 1/4 Std.	1·00%	—
5 „	1·7 „	— gelöst.

Wie sich ergibt, ist zwar die wirksame Oberfläche geringer geworden, aber das Bild der Abnahme hat sich nicht geändert. Es scheint dennoch, als ob durch die Anätzung eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit eintritt, derart, dass zunächst adsorbierte oder vorspringende Teile gelöst werden. Genauere quantitative Beziehungen würden sich erst gewinnen lassen, wenn für die Messung etwa durch Abschlämmen möglichst gleiche Korngrösse erhalten und ausserdem eine Zerklüftung der Oberfläche und eine vorherige Einwirkung des Lösungsmittels vermieden werden könnte.

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist eine erhebliche (Tabelle 3). Bei einer Temperaturerhöhung von 60 auf 68° findet eine Steigerung der Geschwindigkeit um 70% statt. Dagegen ist die Abhängigkeit von der Säurekonzentration nicht bedeutend. Die Abhängigkeit vom Stoff ist dagegen recht gross; so löst sich offenbar ThO_2 und ZrO_2 nur etwa 1/4 so schnell als Al_2O_3. Nach dem Versuch von 40stündiger Dauer wurde wiederum die durchschnittliche Korngrösse bestimmt und kein sichtbarer Unterschied gefunden. Es mag noch ein orientierender Versuch mit $NaOH$ (0·2%) in der Einwirkung auf Al_2O_3 erwähnt werden. Bei 68° wurden in fünf Stunden 1·35% gelöst.

Theoretisches.

Bei der Beurteilung der gefundenen Zahlen müsste man, wenn man Diffusionsvorgänge im wesentlichen als massgebend ansehen wollte, auf eine ausserordentliche Abnahme der Oberfläche schliessen. Gegen das überwiegende Vorhandensein von Diffusionseinflüssen scheinen eine Reihe von Gründen zu sprechen.

1. Liegt die Grösse der Teilchen erheblich unterhalb der sonst angenommenen Dicke der Diffusionsübergangsschichten[1], so dass bei

[1]) Vgl. E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 56 (1904).

der geringen gelösten Menge, der grossen Rührgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Auflösung von Hydraten dieser Stoffe in Säuren, gar nicht genügend Material für die Bildung derartiger Übergangsschichten vorhanden sein dürfte. Dazu ist der Überschuss der angewandten Säure so gross, dass eine wesentliche Änderung der Konzentration durch die Auflösung nicht eintreten kann. (Innerhalb 40 Stunden wird weniger als 1 % verbraucht.)

2. Der Temperatureinfluss ist grösser als er bei Diffusionsvorgängen beobachtet wird.

3. Die Einwirkung der Säure bei gleicher Temperatur, gleicher Konzentration, gleicher Korngrösse müsste bei den verschiedenen Stoffen wenigstens annähernd gleiche Werte ergeben. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte weichen dagegen stark voneinander ab. Die Werte beziehen sich allerdings auf gleiche Gewichtsmengen, nicht auf gleiche Oberfläche. Sie wären noch mit dem spezifischen Gewicht zu multiplizieren (Al_2O_3 etwa 3·8, ThO_2 9·8, ZrO_2 5·87). Ein annähernder Ausgleich findet praktisch durch die Verschiedenheit der angewandten Korngrösse statt, da die ZrO_2 und ThO_2 Pulver eine relativ grössere Oberfläche haben.

4. Der Einfluss der Säurekonzentration ist nur ein geringer, während man annähernd Proportionalität annehmen musste.

5. Ergibt sich die Frage, ob diese ausserordentliche Abnahme der gelösten Menge auf eine entsprechende Abnahme der Grösse und Art der wirksamen Oberfläche und ob die schnelle Lösung am Anfang auf die bekannte Erhöhung der Löslichkeit von Stoffen mit abnehmendem Krümmungsradius[1]) zurückzuführen ist. Dabei würde es sich gleichbleiben, ob der Stoff sich zunächst an der Grenzfläche in Hydrat verwandelt und dann gelöst wird, oder ob er erst in Lösung geht, hydratisiert und gelöst wird, oder ob die Lösung direkt einwirkt. Dagegen spricht zunächst die geringe Menge, die gelöst wird, besonders bei ZrO_2 und ThO_2, dann der starke Abfall der gelösten Menge. Bei Al_2O_3 wird in der ersten Viertelstunde 1·7 % gelöst, in der letzten 0·02 %, mithin fast nur $^1/_{85}$, d. h. die Oberfläche musste bei Annahme gleicher Löslichkeit auf den 85 ten Teil zurückgegangen sein. Nun hat sich aber die Korngrösse nicht wesentlich verändert, und wie Tabelle 4 zeigt, übt auch die Entfernung der feinsten Teilchen nur geringen Einfluss aus. Noch auffälliger ist es bei ZrO_2, wo in der ersten Viertelstunde 0·56 % und in der letzten nur 0·002 % gelöst werden, d. h. fast nur

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 503 (1900).

der 300te Teil. Eine derartige Abnahme der Oberfläche ist, selbst wenn man sie als ausserordentlich zerklüftet annehmen wollte, wenig wahrscheinlich. Die Ausbildung einer derartigen Oberfläche erscheint vielmehr bei der Art der Herstellung durch Mahlen in Kugelmühlen ausgeschlossen, sondern die Teilchen müssen sich durch lang andauerndes Mahlen immer mehr der Kugelgestalt nähern. Soweit die mikroskopische Beobachtung zeigt, war eine derartige Zerklüftung nicht zu beobachten, es wurden im Gegenteil annähernd gleich grosse an den Ecken stark abgerundete Kristallsplitter beobachtet. Wenn man nun unter Berücksichtigung der gelösten Menge, der Weite der molekularen Wirkungssphäre, der Dimension noch an sich existenzfähiger Körper die Grösse der verschwundenen Teilchen aus der Abnahme der Oberfläche schätzt, so kommt man zu unmöglichen Werten der Oberfläche und Korngrösse. Dazu ist die Gesamtmenge der Teilchen nicht mikroskopisch sichtbarer Grösse sehr gering, wie früher auseinandergesetzt ist. Ebenso scheint die bekannte Zunahme der Löslichkeit mit abnehmendem Radius nicht die Ursache sein zu können. Gegen das Vorhandensein einer genügend grossen Anzahl so stark gekrümmter Oberflächenteile sprechen die gleichen Gründe. Andererseits sind die bisher gemessenen Zunahmen der Löslichkeit bei vergleichbaren Korngrössen verhältnismässig gering. Derartige Zunahmen sind bei Calcium- und Baryumsulfat untersucht worden[1]), und zwar wurde für Gips bei dem Übergang von Teilchen von 2 μ zu solchen von 0·3 μ eine Löslichkeitszunahme von 30 % und bei dem schwerer löslichen Baryumsulfat auch nur eine Zunahme von ca. 80 % gefunden. Auch bei diesen Teilchen musste man mit in gleicher Weise zerklüfteten Oberflächen rechnen. Derartige Zunahmen vermögen daher nicht den Befund der Tabelle 1 zu erklären. Es bleibt daher als einzige Annahme, dass die Auflösungsgeschwindigkeit und überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen in allen Fällen, in denen der Diffusionseinfluss zurücktritt, in ausserordentlichem Grade von der Korngrösse abhängig ist, und dass diese Erscheinung sich erst erheblich bei Korngrössen unter $^1/_{10}$ μ zeigt. Diese Annahme wird durch eine Reihe von Tatsachen gestützt. So wurde gefunden, dass feinere Körner dieser Grössenordnung aus den vorgenannten Oxyden ausserordentlich viel stärker beim Erhitzen sintern, und zwar ist die Zunahme der Sinterung stärker als sie der Abnahme des Schmelzpunktes entspricht[2]). Eine Bestätigung scheint

---

[1]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

[2]) Vgl. „Sinterung", Sprechsaal 1917. H. 8 fg.

auch in den Versuchen von Kohlschütters zu liegen[1]), der durch Anätzen des aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenen ThO_2 Kolloidsole herstellen konnte, wenn man folgende Erklärung annimmt. Das durch das leichte Verglühen des Oxalats gewonnene feine Oxydgerüst übt auf die umgebende Salzsäure eine stärkere Adsorption aus, ihre Konzentration an der Grenzfläche erhöhend. Dabei findet eine Auflösung statt und das gebildete Chlorid, das infolge der höheren Säurekonzentration an der Grenzfläche noch beständig ist, diffundiert hinweg, worauf es hydratisiert. Die Vereinigung zu kolloiden Teilchen macht wiederum Säuremengen frei, die adsorbiert werden können, bis der Zusammenhang des geglühten feinen Gerüstes so weit gelöst ist, dass auch der Rest sich kolloid verteilen kann. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass diese kolloide Aufteilung viel besser bei erhöhter Temperatur und stärkerer Säurekonzentration gelang. Nun sprechen allerdings auch eine Reihe von Umständen gegen diese Auffassung. Zunächst ist bekannt, dass kolloid verteilte Metalle sich unter Umständen nicht entsprechend dem Grade ihrer Verteilung in Säuren lösen[2]). Doch dürften hier elektrische Kräfte und Passivitätserscheinungen infolge der gleichmässigen Krümmung der Oberfläche eine besonders störende Rolle spielen. Ferner ist auch der Temperaturkoeffizient nicht so gross, wie man ihn sonst bei der Steigerung der Temperatur bei chemischen Reaktionen in homogener Phase zu finden pflegt.

Wichtiger erscheint die Frage nach der Einwirkung des Wassers auf die kleinsten Teilchen, z. B. auf fein verteilte Oxyde. Dass das Wasser eine stark erhöhte Lösungskraft für derartig fein verteilte Massen besitzt, wurde qualitativ bei der Behandlung sehr fein gemahlener Gläser festgestellt. Nach dem sorgfältigen Auslaugen bestand der Rest fast nur noch aus Kieselsäure. Wieweit Verbindungen dabei aufgeteilt waren, wurde nicht näher untersucht. Eine etwas stärkere Zersetzung ist entsprechend der erhöhten Löslichkeit von vornherein zu erwarten. Hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Korngrösse ab, so musste auch die Aufnahme von Wasser durch die fein verteilten Oxyde eine sehr schnelle sein, und die feinsten Teilchen können nur hydratisier beständig sein. Dem widerspricht nun allerdings die geläufige Anschauung der Kolloidchemie, nach der Sole und Gele im wesentlichen nur aus Oxyd bestehen. Diese Anschauung basiert auf dem eigentümlichen Verlauf der zuerst von van Bemmelen beobachteten Entwässerung

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 145, 161 (1916).

[2]) Vgl. auch: Mc. Intosh, Beobachtungen an Bredigschen Silbersolen. Journ. physik. Chemie **6**, 17 (1902).

und Wiederwässerung von Gelen. Desgleichen scheint der Wert und die merkwürdige Zunahme des spezifischen Gewichts der Gele dieser Oxyde dagegen zu sprechen[1]). Diese Tatsachen lassen jedoch noch andere Deutungen zu.

Der Dampfdruck der Hydrate und allgemein der Dissoziationsdruck hängt von der Korngrösse ab und nimmt wahrscheinlich mit abnehmender Korngrösse meistens zu. Aus dem Massenwirkungsgesetz geht zunächst nur die Veränderung aber nicht ihre Richtung hervor, da der Dampfdruck der festen Bestandteile von der Korngrösse abhängt. Nimmt also bei den festen Hydraten die Dampfspannung mit abnehmender Korngrösse zu, so wird die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurve eines Geles von der Korngrösse beeinflusst und es können trotz des eigentümlichen Verlaufs dennoch bestimmte Hydrate vorliegen. Es scheint dieses damit übereinzustimmen, dass die beobachtete starke Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit mit der Teilchengrösse, die man sonst als kolloidal bezeichnet, zusammenfällt.

Immerhin scheinen die Beobachtungen für weitergehende Schlüsse nicht auszureichen, und alle Erklärungsversuche bedürften, wenn sie den Tatsachen gerecht werden sollen, genauerer quantitativer Stützen. Man müsste dabei für eine genau definierte Oberfläche Sorge tragen, die man wohl nur durch Verwendung von Emulsionen erreichen kann. Es können daher diese Tatsachen auch keinen entscheidenden Beweis für den stetigen Übergang der Massen ineinander an den Grenzflächen oder eine Aufquellung der Grenzflächen liefern, wenn sie diese auch wahrscheinlich machen. Eine derartige Aufquellung dürfte nicht nur vom Krümmungsradius, sondern auch von der Korngrösse abhängen. Wahrscheinlich ist dieses schon deshalb, weil selbst bei Molekülen mit vektoriell gerichteter Orientierung offenbar die Ausbildung eines völligen Kristallindividuums grösster Dichte kinetisch erst an eine bestimmte Zahl von Molekülen gebunden ist, deren Zahl von der Umgebung abhängt und deren gemeinsame Orientierung erst den Aufbau des Urkristalls und damit des gesamten kristallinen Körpers bedingt, im Gegensatz zu dem amorphen Körper, bei dem eine solche Orientierung nicht stattfand und später ausserordentlich verzögert wurde. Derartige Urkristalle finden vielleicht ihre Begrenzung in den Tammannschen Gleitflächen. Auf eine derartige Struktur deuten die Versuche von Marc über die Bremsung der Kristallisation durch Fremdstoffe, die

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 277 (1902); von Kohlschütter loc. cit.

besonders bei Farbstoffen erheblich ist. Dazu kommt, dass die Krümmung der Oberfläche auch sonst erheblichen Einfluss zeigen kann: Auf die Löslichkeit durch Erhöhung des Binnendruckes infolge Steigerung des Kapillardruckes und Änderung der Teilungskoeffizienten, auf die Bedingungen für die Adsorption, für die Lösungstension (elektrolytische und gewöhnliche), für Potentiale in Gasketten und Überspannung.

Die Versuche waren noch nicht abgeschlossen, werden jedoch soweit veröffentlicht, da sie aus äusseren Gründen eine längere Unterbrechung erfahren mussten.

Neukölln, Dezember 1916.

Über Passivität[1]).

Von

J. Stapenhorst.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 17.)

Einleitung.

Von den zur Erklärung des passiven Zustandes der Metalle aufgestellten Theorien dürfte die Sauerstoff- und die Wasserstoffhypothese augenblicklich die meisten Anhänger zählen. Nach der ersten ist der aktive Zustand der normale; der passive wird durch den Katalysator Sauerstoff hervorgerufen, indem er entweder die Oberfläche des Metalles als Oxyd bedeckt (Faraday)[2]), oder indem er eine Legierung mit dem Metall bildet (Muthmann und Fraunberger)[3]). Die Wasserstoffhypothese nimmt dagegen an, dass die in Betracht kommenden Metalle im normalen Zustand passiv sind und erst durch den Katalysator Wasserstoff aktiviert werden. Diese Ansicht haben in letzter Zeit namentlich Förster[4]), Grave[5]) und Rathert[6]) vertreten. Die Vermittlungshypothese, dass Wasserstoff aktivierend und Sauerstoff passivierend wirkt, ist zwar hin und wieder ausgesprochen, so von Förster[7]) und Rathert[8]); sie scheint aber, soweit ich das aus der Literatur entnehmen kann, kaum Anhänger gefunden zu haben.

---

[1]) Die vorliegende Abhandlung ist ein durch eine Reihe von neuen Versuchen erweiterter Auszug meiner Münsteraner Dissertation (1915).

[2]) Phil. Mag. [3] **10**, 172 (1837); Pogg. Ann. **39**, 137, 342 (1836).

[3]) Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**, 201 (1904); Muthmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 522 (1904).

[4]) Abhandl. d. d. Bunsengesellschaft II (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 513 (1911).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 567 (1914).

[7]) Loc. cit. Er kommt zu dem Ergebnis, dass das reine Eisen passiv ist und nur durch den Zusatz eines beschleunigenden Katalysators aktiv wird. Dieser Katalysator ist mit Eisen legierter Wasserstoff. „Es ergibt sich, dass diese Vorstellung, unter Umständen mit der Oxydhauttheorie vereinigt, fast alle bisher betreffs der Passivität und Aktivität bekannten Versuche einheitlich zusammenzufassen gestattet."

[8]) Loc. cit.

Es ist aber zweifellos, dass manche Erscheinungen der Deutung durch die Wasserstofftheorie und andere der Deutung durch die Sauerstofftheorie Schwierigkeiten bereiten. Auf Veranlassung von Professor Gerhard C. Schmidt habe ich gerade diese Fälle untersucht, um womöglich eine Entscheidung zwischen beiden Theorien fällen zu können.

I. Teil.

Über den Einfluss des Wasserstoffions auf die Aktivierung.

1. Aktivierung von passivem Eisen in Chromsäure durch naszierenden diffundierenden Wasserstoff.

Von Rathert ist folgender Versuch beschrieben worden: Eisen wurde in Chromsäure von passender Konzentration[1]) passiviert; als darauf auf der mit der Chromsäure nicht in Berührung stehenden Seite des Metalles Wasserstoff entwickelt wurde, aktivierte dieses Gas, indem es durch das Metall hindurchdrang, das Eisen. Auf Grund der Wasserstofftheorie ist die Deutung des Versuches einfach. Auch mit Hilfe der Sauerstofftheorie lässt sich die Erscheinung erklären, wenn man annimmt, dass zunächst Chromsäure Sauerstoff abgibt, welcher in das Eisen dringt oder sich an der Oberfläche anlagert und es so passiviert. Wird nun Wasserstoff entwickelt, so treibt er den gelösten Sauerstoff hinaus; trotzdem die Chromsäure fortwährend Sauerstoff abgibt, kann dieser aber nicht wegen der Gegenwirkung des H in das Eisen dringen; infolgedessen vermag die Chromsäure auch nicht das Eisen zu passivieren und es überwiegt jetzt die lösende Eigenschaft der Chromsäure über ihre passivierende. Das Eisen ist somit aktiv.

Der Versuch ist daher nicht ganz so beweisend zugunsten der Wasserstofftheorie, wie dies Rathert annimmt. Er lässt sich aber leicht so erweitern, dass er eine Entscheidung gibt. Passiviert man aktives Eisen durch Chromsäure und aktiviert es darauf durch Wasserstoff, der wie bei dem Rathertschen Versuch auf der anderen Seite des Bleches entwickelt wird, so müsste, falls der Wasserstoff indifferent ist, das Metall nach Unterbrechung der Elektrolyse[2]) wieder passiv werden. Wirkt dagegen der gelöste Wasserstoff aktivierend, so muss das Metall

[1]) Chromsäure ist zugleich Säure und starkes Oxydationsmittel. Durch Wahl einer geeigneten Konzentration gelingt es, die aktivierenden und passivierenden Eigenschaften so abzustimmen, dass das Eisen gerade passiv oder gerade aktiv ist. Vgl. Rathert, loc. cit. S. 612 ff.

[2]) Nach Winkelmann, Ann. d. Phys. 17, 290 (1905) ist die Kraft, welche die H-Ionen durch das Eisen hindurchtreibt, in der bei der Elektrolyse angewandten Spannung zu suchen.

aktiv bleiben, da auch nach Unterbrechung der Elektrolyse das Metall noch wasserstoffhaltig ist.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Ein nicht allzu grosser Glastrog wurde in der Mitte gesprengt und die beiden Hälften gut aufeinander eingeschliffen. Nachdem zwischen beide Teile das zu untersuchende Eisenblech geklemmt war, wurden sie wieder fest aneinander gekittet. In der Hälfte *B* des Troges (vgl. Fig. 1) wurde die Elektrolyse ausgeführt. Als Zersetzungsflüssigkeit wurde Natronlauge mit Oxalsäure verwandt[1]). Der Zusatz von Oxalsäure verhindert die Bildung von Hydroxyden auf dem Eisenblech. Das Eisenblech *Fe* war geerdet. Es wurde mittels des Platinbleches *Pt* polarisiert. Als Stromquelle (*Ak*) diente ein Satz von 2 oder 3 Akkumulatoren. Die Stromstärke liess

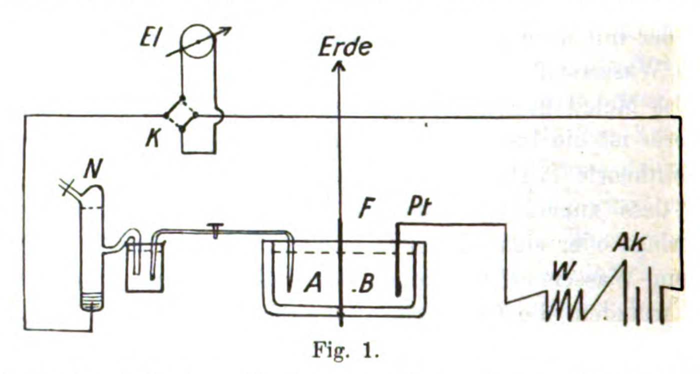


Fig. 1.

sich mittels des Schieberwiderstandes *W* regulieren. Auf der Seite *A* des Troges wurde die Chromsäure eingefüllt. Durch 4 Bechergläser — in die Figur ist nur eins eingezeichnet — die mit der Chromsäure in *A* und unter sich durch kapillarisch ausgezogene Glasheber verbunden waren, wurde das Potential der Chromsäure auf die Normalelektrode übertragen. Das mit der Normalelektrode verbundene und das ihm folgende Glas enthielten Chromsäure, die beiden weiteren $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure, den Elektrolyten der Normalelektrode. Durch diese Anordnung wurde ein Hineindiffundieren der Chromsäure in die Normalelektrode und das Umgekehrte verhindert. Als Bezugselektrode stand mir eine Merkurosulfatelektrode in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 zur Verfügung. Eisenblech und Normalelektrode waren mit den Quadrantenpaaren eines empfindlichen Dolezalekschen Elektrometers *El* verbunden.

Die im folgenden angeführten Potentialwerte sind nach dem Vorschlag von Abegg[2]) auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt

[1]) Vgl. Rathert, loc. cit. S. 609.

[2]) Abhandl. d. d. Bunsengesellschaft II, 5. (1911).

umgerechnet, wobei das Potential der Merkurosulfatelektrode gegen die H_2 | 1-norm. H-Elektrode nach Luther und Michie[1]) zu + 0·687 Volt angenommen wurde.

In sehr verdünnten Chromsäurelösungen war Eisen stets aktiv, indem hier die Wirkung der H-Ionen der Säure überwog, in konzentrierteren dagegen war es passiv, weil CrO_3 hier als Oxydationsmittel wirkte. Dazwischen liegen die Konzentrationen, in denen Eisen schwingt. Schwingungen von Eisen in H_2CrO_4 habe ich oft beobachtet; wegen einer genauen Beschreibung derselben verweise ich auf meine Dissertation.

Die folgende Tabelle stellt einen Versuch dar,. bei dem die H-Entwicklung nach 8 Minuten langer Dauer, als das Eisen noch passiv war, unterbrochen wurde; Z bedeutet Zeit nach Einbringen der Elektrode in den Elektrolyten und P das Potential des Bleches.

Tabelle 1.

Z	P	Gas	Z	P	Gas
1 Min.	+ 0·450	—	8·5 Min.	+ 0·266	—
15 „	+ 0·487	—	8·7 „	+ 0·135	—
1 „	+ 0·468	H	9 „	— 0·156	—
5 „	+ 0·406	„	22 „	— 0·196	—
8 „	+ 0·343	„	40 „	— 0·201	—

Die Elektrode wurde, sobald sie eingetaucht war, unter dem Einfluss der Chromsäure passiver. Als aber auf der Hinterseite des Bleches Wasserstoff entwickelt wurde, nahm das Potential der Elektrode sogleich einen unedleren Wert an. Nach 8 Minuten wurde bei dem immer noch passiven Potential + 0·343 die H-Entwicklung unterbrochen. Damit hörte die Wasserstoffdiffusion, also auch die reduzierende Wirkung des H-Ions auf. Der zu Anfang des Versuches konstatierte oxydierende Einfluss der Chromsäure hätte nach der Sauerstofftheorie das Eisen zum mindesten im passiven Zustand halten müssen. Es wurde aber aktiv, weil der im Eisen gelöste Wasserstoff weiter wirkt, indem er als beschleunigender Katalysator die Ionenbildungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Aus den Versuchen, die in mannigfacher Weise verändert wurden, geht somit hervor, dass in Eisen gelöster Wasserstoff nicht nur dadurch passives Eisen aktiviert, dass er den eventuell im Metall gelösten Sauerstoff vertreibt, sondern dass er direkt an der Aktivierung Anteil nimmt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 828 (1908).

Dieses Ergebnis steht, wie oben gezeigt wurde, im Widerspruch zur Sauerstofflegierungstheorie. Ebenso lässt es sich auch nicht nach der Oxydhauttheorie erklären. Denn selbst, wenn man annehmen wollte, dass der hindurchdiffundierende Wasserstoff die Oxydhaut reduziert, so müsste die Chromsäure doch nach Unterbrechung der Elektrolyse die Metalloberfläche wieder oxydieren und es müsste demnach das Eisen dann passiv sein, was jedoch der Beobachtung widerspricht.

Mit der Wasserstofftheorie stehen die Versuche jedoch im guten Einklang und stützen sie aufs beste.

2. Nachweis, dass bei den Diffusionsversuchen die Aktivierung vom *H*-Ion herrührt.

Die Diffusionsversuche lassen die Frage offen, ob die beobachtete Aktivierung der Wirkung des *H*-Ions oder des diffundierenden entladenen H_2 zuzuschreiben ist. Um eine Entscheidung herbeizuführen, habe ich den Einfluss von molekularem Wasserstoff auf Eisen in Chromsäure festzustellen versucht. Ich habe hierbei zwei Wege eingeschlagen. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Diffusionsversuchen.

In das Diffusionsgefäss klemmte ich ein frisch geschmirgeltes Eisenblech und brachte auf die eine Seite Natronlauge, auf die andere eine Chromsäurelösung, die das Blech noch gerade passivierte. Nachdem das Blech sich einige Zeit selbst überlassen war und der passive Zustand sich als stabil erwiesen hatte (vgl. Tabelle 2), leitete ich Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat, der in verdünnter $NaOH$ gut ausgewaschen, in $CaCl_2$ getrocknet und über eine glühende Kupferdrahtspirale geleitet war, mittels einer in die Chromsäure eingetauchten Glasspitze in starkem Strome an der Oberfläche der Eisenelektrode vorbei. Hierbei stieg das Potential der Elektrode stets zu einem edleren Werte an, wie auch der in Tabelle 2 angeführte Versuch zeigt. Dieser Anstieg hielt an, wenn die Elektrode mit Luft bespült wurde. Wurde aber jetzt auf der anderen Seite des Bleches Wasserstoff elektrolytisch entwickelt, so trat augenblicklich ein Potentialabfall ein, der durch den diffundierenden Wasserstoff herbeigeführt wurde, und die Elektrode wurde dann sprungartig aktiv.

Um eine gewisse Analogie mit dem Diffusionsvorgang des naszierenden Wasserstoffs herbeizuführen, variierte ich vorstehenden Versuch in folgender Weise. Ich brachte in dem Stahlblech ungefähr zehn feine Löcher an. Das geschmirgelte Blech klemmte ich in das Diffusions-

Tabelle 2.

Stahlblech in Chromsäure.

Zeit	Potential	Zeit	Potential
2 Min.	+ 0·485	an *Fe* rückseitig *H* entwickelt!	
6 „	+ 0·500	0 Min.	+ 0·547
H_2 an *Fe* vorbeigeleitet!		1 „	+ 0·526
0 Min.	+ 0·500	2 „	+ 0·500
2 „	+ 0·511	5 „	+ 0·475
6 „	+ 0·521	11 „	+ 0·412
12 „	+ 0·542	20 „	+ 0·329
Luft an *Fe* vorbeigeleitet!		25 „	+ 0·241
0 Min.	+ 0·542	26 „	+ 0·179
3 „	+ 0·552	27,5 „	— 0·113
5 „	+ 0·563	29 „	— 0·129
15 „	+ 0·573	31 „	— 0·134

gefäss und füllte auf der einen Seite, wie früher, Chromsäure ein. Diese konnte, da die Löcher genügend klein waren, auf die andere Seite der Elektrode nicht durchdringen. Auf der Rückseite des Bleches befand sich zunächst Luft. Die Elektrode wurde der Einwirkung der Chromsäure überlassen und die Veränderung ihres Potentials beobachtet. Bei dem in Tabelle 3 angeführtem Versuche erteilte die Chromsäure dem Eisen ein gegen das Anfangspotential unedleres Potential. Wurde dann unter genügend starkem Drucke gereinigter Wasserstoff durch die in der Elektrode angebrachten Löcher gedrückt, so hörte dieser Potentialabfall auf und das Potential blieb konstant. Als das Durchströmen des

Tabelle 3.

Durchlöcherte Stahlbleche einseitig in Chromsäure.

Zeit	Potential	Behandlung
1 Min.	+ 0·412	—
30 „	+ 0·373	—
1 Min.	+ 0·379	H_2 durch!
5 „	+ 0·380	„
10 „	+ 0·379	„
0 Min.	+ 0·379	—
5 „	+ 0·373	—
10 „	+ 0·367	—
20 „	+ 0·339	—
0 Min.	+ 0·339	Luft durch!
1 „	+ 0·357	„
2 „	+ 0·365	„
10 „	+ 0·370	„

Wasserstoffs aufhörte, ging der Potentialabfall weiter, um beim Durchleiten von Luft in einen Potentialanstieg zu passiverem Werte überzugehen.

Beide Versuchsreihen zeigen, dass molekularer Wasserstoff ausserstande ist, einer in Chromsäure noch eben passiven Eisenelektrode ein unedleres Potential zu erteilen, selbst dann, wenn die Elektrode die Tendenz hat, von selbst in den aktiven Zustand überzugehen.

Die bei der Wasserstoffdiffusion beobachtete Aktivierung muss man also dem Wasserstoff in statu nascendi, dem Wasserstoffion zuschreiben.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Versuche zeigen, dass Wasserstoff passives Eisen aktiviert. Aber die Theorie, dass Eisen im normalen Zustand passiv ist, und nur durch den Katalysator Wasserstoffion aktiv werde, reicht nicht aus zur Erklärung aller in Betracht kommenden Erscheinungen. Um z. B. die passivierende Wirkung der Chromsäure zu erklären, genügt es nicht, dass man im Sinne der Wasserstofftheorie sagt, die Wirkung des Sauerstoffs sei eine sekundäre, er rufe die Passivierung nur dadurch hervor, dass er den im Eisen enthaltenen Wasserstoff oxydiere. Nach dieser Vorstellung würde man unter anderen nur sehr schwer erklären können, weswegen, wie ich es stets beobachtet habe, Eisen um so schwerer aktivierbar ist, je länger es in einer passivierenden Chromsäurelösung gelegen hat und dass bei allzu lange währender Einwirkung der Chromsäure eine Überführung in den aktiven Zustand sich als unmöglich erweist. Hier liegt sicher die Vorstellung einer mit der Zeit zunehmenden Sauerstoffbeladung oder Legierung am nächsten. Ebenso lässt sich der bereits von Muthmann und Fraunberger beobachtete grosse passivierende Einfluss der Luft nach der reinen Wasserstofftheorie nur schwer deuten. Unter diesen Umständen liegt es nahe, anzunehmen, dass ebenso wie der Wasserstoff bei der Aktivierung, der Sauerstoff bei der Passivierung eine wirksame Rolle spielt. Die folgenden Versuche wurden unternommen, diese Vorstellung zu prüfen.

II. Teil.

Der Einfluss des Sauerstoffions auf die Passivierung.

Im vorhergehenden Teile dieser Arbeit ist gezeigt, dass der diffundierende Wasserstoff passives Eisen in den aktiven Zustand überführen kann. Ich habe nun versucht, umgekehrt durch Sauerstoffdiffusion aktives Eisen zu passivieren. Die Aussicht dazu war von vorn-

herein nicht gross. Denn es ist bekannt, dass der Sauerstoff durch Eisen nur sehr schwer und in ganz geringen Mengen hindurchdiffundiert. Um die Diffusion zu erleichtern, wählte ich die benutzten Bleche möglichst dünn und wandte eine möglichst grosse Stromstärke und hohe Spannung (8 Volt) bei der Polarisation an. Auf die Versuche gehe ich im einzelnen nicht ein, sondern teile nur die Ergebnisse mit:

1. Hindurchdiffundierender Sauerstoff beeinflusst zwar das Potential von aktivem Eisen merklich, er ist aber nicht imstande, aktives Eisen in passives zu verwandeln. Es erklärt sich dies aus der Tatsache, dass aktives Eisen seinen aktiven Zustand hartnäckig festhält.

2. Eisen, das noch passiv ist, aber die Tendenz hat, aktiv zu werden, wird durch Diffusion von naszierendem Sauerstoff am Aktivwerden gehindert und wird wieder stark passiv.

3. Eisen, das zu Schwingungen neigt, kann man durch genügend starke H-Diffusion zu einem aktiven, durch hinreichend lange O-Diffusion zu einem passiven Endwert bringen.

Diese Versuche sprechen zugunsten der Vorstellung, dass der Sauerstoff bei der Passivierung eine wirksame Rolle spielt. Um weitere Belege zugunsten dieser Hypothese beizubringen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

III. Teil.

Über den Einfluss des molekularen Sauerstoffs auf die Passivierung. Einwirkung von molekularem Wasserstoff und Stickstoff.

1. Anordnung und Gang der Versuche.

Die nachfolgenden Versuche wurden unternommen, um den Einfluss von molekularem Sauerstoff auf die Passivierung festzustellen. Ferner sollte der Einfluss von molekularem Wasserstoff und Stickstoff auf das Potential passivierbarer Metalle untersucht werden.

Bereits Muthmann und Fraunberger haben die Passivierung durch Luftsauerstoff beobachtet. Dieselben Forscher[1]) vermuten auch eine Einwirkung des im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffes auf das Potential; sie haben jedoch ihre Vermutung nicht weiter verfolgt und sie auch keiner experimentellen Prüfung unterzogen.

In seiner Arbeit „Über die Passivität der Metalle" führt Rathert[2]) „Schmirgelversuche" an, die in H_2- und N_2-Atmosphäre gemacht wur-

[1]) Loc. cit. S. 213, 214.

[2]) Loc. cit. S. 593.

den, um die zu untersuchenden Metalle dem Einfluss des Luftsauerstoffs zu entziehen. Die aus diesen Versuchen gezogenen Folgerungen sind jedoch nicht einwandfrei, weil Rathert die mögliche Wirkung des im Versuchselektrolyten enthaltenen Sauerstoffs nicht in Betracht zieht. Diese Schmirgelversuche nahm ich unter Anlehnung an die von Rathert getroffene Versuchsanordnung und unter Vermeidung der erwähnten Fehlerquelle wieder auf.

Um das Verhalten von Elektroden, die mit Sauerstoff nicht in Berührung kommen, kennen zu lernen, galt es zunächst, den nach Ansicht der Sauerstoffhypothese auf der Oberfläche des Metalles als Oxydhaut oder Legierung anwesenden Sauerstoff durch Erneuerung der Oberfläche zu entfernen. Dies geschah durch gründliches Schmirgeln in H_2- oder N_2-Atmosphäre. Ferner war es notwendig, eine Einwirkung des Sauerstoffs während der Versuchsdauer fernzuhalten. Zu diesem Zweck

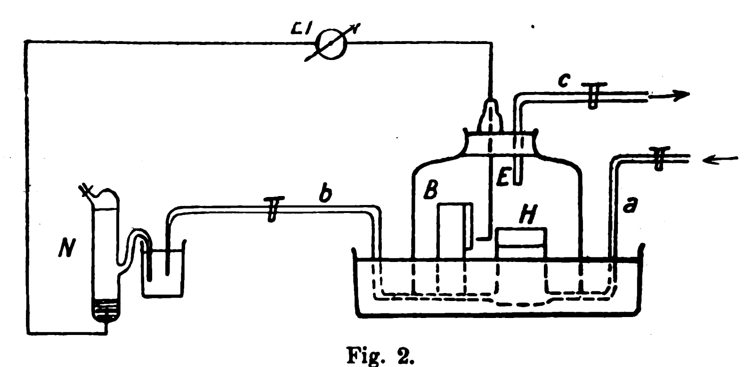


Fig. 2.

wurde der im Elektrolyten enthaltene Sauerstoff durch Sättigen mit H_2 oder N_2 entfernt und das Elektrodengefäss während der Versuchsdauer unter sauerstoffreiem Gas belassen. Um diesen Anforderungen genügen zu können, wurde ein Apparat konstruiert, den Fig. 2 wiedergibt.

An das Elektrodengefäss H waren zwei Glasrohre angeschmolzen, von denen das erste a zum Einleiten des Gases, das andere b zur Herstellung der Verbindung mit der Normalelektrode N diente. Dieses Gefäss H wurde mit dem Holzbrettchen B, das mit Schmirgelleinen überzogen war, in ein Becken gestellt, eine Gasglocke mit offenem Hals darüber gestülpt und dann in das Becken eine warme flüssige Mischung von Paraffin, Kolophonium und Bienenwachs gegossen. Diese Masse klebte gut an dem trockenen Glase und bildete nach Erkalten einen festen und vollkommen luftdichten Abschluss. Die Gasglocke war oben mit einem paraffinierten Korken verschlossen. Durch die Mitte des Korken ging ein 2—3 cm langes, hinreichend weites Glasrohr. Hier-

durch wurde die Elektrode E eingeführt, die vorher durch einen Gummiüberzug G gesteckt war, der die Glasröhre gegen die Luft dicht verschloss.

Die Eisenelektroden bestanden aus käuflichem Stahldraht. Nach Muthmann und Fraunberger[1]) beeinflusst der im Eisen enthaltene Kohlenstoff die Potentialwerte nicht. Die verwandten Nickelstäbe waren mir von den „Vereinigten Deutschen-Nickelwerken, Schwerte i. W." zur Verfügung gestellt, wofür ich der Direktion meinen besten Dank ausspreche. Sie waren von grosser Reinheit. Die Elektroden waren, wie die Figur zeigt, am Ende umgebogen, um leichter geschmirgelt werden zu können. Abgesehen von der unteren Endfläche waren sie ganz mit Siegellack überzogen, so dass als wirksame Fläche nur der Querschnitt des Stabes in Betracht kam (beim Eisen 6 qmm, beim Nickel 9 qmm). Die Elektroden wurden in der Regel vor Beginn der Gasdurchleitung in den Apparat gebracht. Mit dem Durchleiten des Gases wurde nie eher Schluss gemacht, als das austretende Gas sich vollkommen rein zeigte, frühestens aber erst nach einer Stunde. Die Versuchstemperatur war jedesmal die des Zimmers.

Ausser in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate untersuchte ich die Metalle meistens in KCl-Lösung. Da es mir weniger darauf ankam, absolute Potentiale, d. h. Potentialwerte meiner Elektroden gegen eine bestimmte Konzentration ihrer Ionen im Elektrolyten zu messen, sondern lediglich darauf, relative Potentialwerte, Potentialdifferenzen festzustellen, so tat dieser absolut neutrale Elektrolyt dieselben Dienste wie die Salzlösungen der Metalle.

Bemerkt sei noch, dass die Elektrode vor dem Schmirgeln in Fliesspapier, das vor Beginn des Versuches in den Apparat gebracht war, getrocknet wurde.

2. Einfluss des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs auf Eisen, Nickel und Chrom.

In das Elektrodengefäss des zu Anfang dieses Abschnittes beschriebenen Apparates wurde 1-norm. KCl eingefüllt und dann sorgfältig gereinigter Wasserstoff hindurchgeleitet. Nach einer Stunde wurde eine 18 Stunden nach dem Abschmirgeln an Luft gelegene Elektrode in das bis dahin verschlossene Gefäss eingebracht und sofort eingetaucht. Der Apparat wurde wieder mit dem Gummiüberzug G verschlossen und der Potentialverlauf mit der Zeit beobachtet. Die Fig. 3

[1]) Loc. cit. S. 228.



gibt die graphische Darstellung dieser Beobachtungsreihe nach Zeit und Potential wieder. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Nickel und Chrom erhalten. Auch waren die Kurven in neutraler Nickel- und Eisensulfatlösung analog.

Die Gesamtheit meiner Beobachtungen führen zu folgendem Satz: Je länger ein passivierbares Metall dem Einfluss der Luft ausgesetzt ist, um so edler wird sein Potential und um so hartnäckiger hält es den passiven Zustand fest. Von den drei Metallen Eisen, Nickel, Chrom zeigt Eisen die geringste, Chrom die grösste Empfindlichkeit gegen den passivierenden

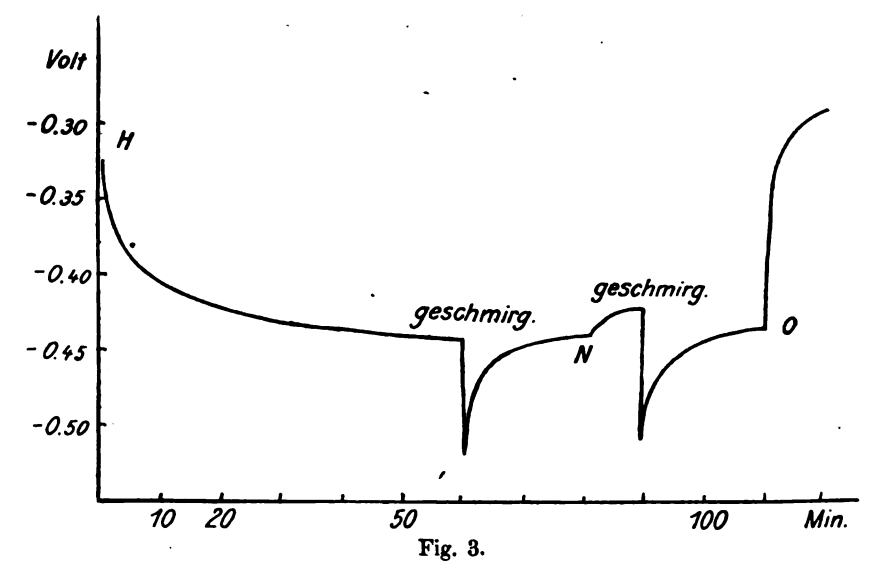


Fig. 3.

Einfluss der Luft. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Eisen das unedelste, Chrom das edelste der drei Metalle ist.

2. Eine an Luft gelegene Elektrode eines passivierten Metalls stellt sich nach Eintauchen in einen Elektrolyten nach geraumer Zeit auf ein konstantes Potential ein. Diesem selbigen Potentialwert nähert sich die Elektrode auch, wenn sie geschmirgelt wird, aber dann von der aktiven Seite. Die Elektrode geht immer in einen Gleichgewichtszustand über. Diese Gleichgewichtspotentiale wurden in jeder Lösung verschieden gefunden. So stellt sich z. B. *Cr* in norm. *KCl*, die mit Wasserstoff gesättigt war, auf — 0·305 Volt, bei einem anderen Versuch auf — 0·130 Volt, in sauerstoffhaltigem *KCl* auf + 0·040 Volt ein. Ich bemerkte sofort, dass das Gleichgewichtspotential um so unedler war, je länger ich das Gas durch den Elektrolyten hatte durchtreten lassen, d. h. je gründ-

licher der Luftsauerstoff daraus verdrängt war. Ich konnte so durch verschieden langes Durchleiten von Gas bewirken, dass sich das Potential auf jeden — innerhalb gewisser Grenzen genommen — beliebigen Wert festlegte. Es existiert hier natürlich ein höchster passiver und ein niedrigster aktiver Wert. Diesen niedrigsten Potentialwert bezeichnen Muthmann und Fraunberger als das natürliche Potential eines Metalles. Als weiteres Ergebnis meiner Untersuchungen lässt sich also folgender Satz hinstellen: Ein passivierbares Metall kann in einem neutralen Elektrolyten innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Potentialwert annehmen. Dieser ist allein abhängig von der Menge des in dem Elektrolyten gelösten (Luft-) Sauerstoffes. Auf dieses Gleichgewichtspotential stellt sich die Elektrode sowohl von der edlen wie auch von der unedlen Seite ein.

3. Die Versuchsreihen zeigen ferner, dass man durch Schmirgeln, also durch Erneuerung der Oberfläche das Potential einer passivierbaren Elektrode bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff so tief herunterbringen kann, wie es durch ein anderes Mittel an Luft nicht möglich ist. Diese Tatsache beweist, dass die Passivierung durch Sauerstoff durch eine Veränderung der Oberfläche des Metalles vor sich geht. Die durch Schmirgeln sauerstofffrei gemachte Metalloberfläche zeigt zu Anfang der Beobachtung ein sehr unedles Potential, das in fast allen Fällen ein wenig edler wird. Dies Edlerwerden des Potentials führe ich darauf zurück, dass trotz der grössten Sorgfalt bei Anstellung der Versuche die Flüssigkeiten noch Spuren von Sauerstoff enthielten. Es ist sehr schwierig, aus den Gasen die letzten Mengen Sauerstoff zu entfernen und diese werden von der Flüssigkeit wegen des grossen Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs besonders hartnäckig zurückgehalten. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass in dem Augenblick, wo man Sauerstoff in die Flüssigkeit leitet, das Potential sprungweise in die Höhe geht.

Im vorhergehenden ist angenommen worden, dass entsprechend den Versuchen auf S. 244 molekularer Wasserstoff indifferent ist, und dass seine konservierende Wirkung auf das aktive Potential nur in der Verdrängung von Sauerstoff besteht. Um dies streng zu beweisen, musste noch das Verhalten der Metalle in Lösungen untersucht werden, die überhaupt kein Gas gelöst enthielten. Um mit gasfreien Lösungen arbeiten zu können, baute ich den Apparat so um, dass durch Kochen und Auspumpen jede Spur der Gase entfernt werden konnte.

Von den vielen Betrachtungen teile ich nur eine Reihe mit; die übrigen auch mit den anderen Metallen erhaltenen waren ganz analog.

Tabelle 4.

***Fe* in 1-norm. *KCl*.**

Z	*P*	Gas	*Z*	*P*	Gas
1	— 0·385	gasfrei		An der Feile geschmirgelt!	
5	— 0·399	"	2	— 0·461	*N*
23	— 0·416	"	9	— 0·462	"
50	— 0·426	"			
	Am Stein geschmirgelt!		0	— 0·462	*O*
1	— 0·363	"	$^1/_2$	— 0·393	"
5	— 0·396	"	1	— 0·350	"
	An der Feile geschmirgelt!		2	— 0·331	"
1	— 0·448	"	5	— 0·298	"
5	— 0·451	"	10	— 0·290	"
0	— 0·451	*N*	17	— 0·281	"
2	— 0·439	"			
7	— 0·442	"			
10	— 0·445	"			

Die Versuche zeigten einwandfrei, dass die passivierbaren Metalle in Lösungen, die mit H_2 und N_2 gesättigt sind, dasselbe tiefe Potential annehmen wie in gasfreier Lösung.

Es wirken also die Gase H_2 und N_2 auch im gelösten Zustande nicht aktivierend. Sie verhalten sich vollkommen indifferent. Von den untersuchten molekularen Gasen ist allein der Sauerstoff imstande, den Lösungsdruck eines passivierbaren Metalles zu beeinflussen. Sowohl in gasförmiger als auch in gelöster Form passiviert er energisch.

Nebenbei möge noch erwähnt werden, was sich aus allen meinen Versuchen ergab, dass Aufrauhen der Oberfläche aktivierend wirkt, Polieren dagegen passivierend.

3. Einfluss des im Metall gelösten Wasserstoffs.

Es erhebt sich nun noch die Frage: Ist der im Metall gelöste Wasserstoff ebenfalls indifferent, geht das bei der Elektrolyse entwickelte und in das Metall diffundierende Wasserstoffion, das nach den früheren Versuchen den aktiven Zustand bedingt, in kürzerer oder längerer Zeit in den molekularen Wasserstoff über, der keine Wirkung mehr ausübt? Um diese Frage zu entscheiden, ging ich von folgender Überlegung aus.

Da alle durch Elektrolyse an der Kathode niedergeschlagenen Metalle stark wasserstoffhaltig sind, musste sich durch Vergleich der neben-

einander gemessenen Potentialwerte einer elektrolytisch niedergeschlagenen und einer gewöhnlichen Elektrode gegen gasfreien Elektrolyten der Einfluss des im Metall okkludierten Wasserstoffs auf das Potential ergeben. Ich habe diesbezügliche Versuche mit Nickel angestellt.

Das freie Ende eines in eine Glasröhre mit Siegellack eingekitteten reinen Nickelstabes wurde mit einem Überzug von elektrolytischem Nickel nach dem von Neumann[1]) angegebenen Verfahren versehen. Die Elektrode hatte eine Oberfläche von ungefähr 1 qcm. Als zweite Elektrode benutzte ich einen reinen Nickelstab. Gemessen wurde gegen gasfreies 0·5-norm. $NiSO_4$. Um beide Elektroden zu gleicher Zeit in das Elektrodengefäss bringen zu können, änderte ich den S. 246 beschriebenen Apparat dadurch um, dass ich, um die Luft abzuschliessen, eine Glasglocke mit zwei Hälsen zum Einbringen der Elektroden gebrauchte. Als Atmosphäre in der Glasglocke wurde, um Luftsauerstoff möglichst fernzuhalten, Stickstoff gewählt.

Nach Beendigung der Elektrolyse (von 4 Stunden Dauer) wurde die Elektrolyt-Nickelelektrode in gasfreiem $NiSO_4$ abgespült und sofort eingetaucht und ihr Potential gemessen. Sodann wurde die schon früher in den Apparat eingebrachte Stabnickelelektrode geschmirgelt, eingetaucht und ihr Potential bestimmt.

Tabelle 5.

Zeit nach Eintauchen	Potential des Elektrolyt-*Ni*	Potential des Stab-*Ni*
1 Min.	— 0·265	— 0·249
2 „	— 0·260	— 0·253
10 „	— 0·206	— 0·112
20 „	— 0·180	— 0·080
Es wurde Luft durch den Elektrolyten geleitet		
0 „	— 0·167	— 0·080
1 „	— 0·083	+ 0·032
5 „	— 0·069	+ 0·094
15 „	— 0·054	+ 0·134
16 Stunden	+ 0·028	+ 0·359

Beide Elektroden zeigen fast das gleiche Anfangspotential, woraus sich schliessen lässt, dass der in einem Metall okkludierte Wasserstoff das aktive Potential desselben nicht bedingt.

Da es sich nicht vermeiden liess, dass beim Einbringen der Elektroden Sauerstoffteilchen aus der Luft mit in den Elektrolyten ein-

[1]) Analyt. Elektrolyse d. Metalle. S. 116 (1897).

geschleppt wurden, so sind die Anfangspotentiale nicht genau gleich. Als Luft durch den Elektrolyten geleitet wurde, stieg das Potential bei der Stab-Nickelelektrode sehr schnell zu einem passiven Wert an. An der Elektrolyt-Nickelelektrode ging der Anstieg erheblich langsamer von statten. Der im Metall gelöste Wasserstoff wirkt auf das aktive Potential konservierend.

Aus den Versuchen geht somit hervor, dass ein grosser Unterschied besteht in bezug auf die Aktivierung zwischen im Metall gelöstem molekularen Wasserstoff, der indifferent ist und Wasserstoff in statu nascendi. Der in das Metall dringende Wasserstoff befindet sich zunächst im Ionenzustand — dieser ist wirksam; nach längerer oder kürzerer Zeit lagert er sich um und geht in molekularen Wasserstoff über, der indifferent ist.

Die obigen Versuche sind allerdings nicht eindeutig; denn nach Le Blanc ist Nickel in Nickelsulfat stets passiv und es würde sich demnach bei meinen Experimenten nur um verschiedene Grade des passiven Zustands handeln. Dazu kommt, dass nach Rathert Elektrolytchrom in verdünnter H_2SO_4 aktiv ist, gewöhnliches Chrom dagegen nicht, was mit meinen mit Nickel erhaltenen Ergebnissen in Widerspruch steht. Aus militärischen Gründen habe ich diese Verhältnisse nicht mehr aufklären können; Versuche hierüber sind aber schon im Gange.

Muthmann und Fraunberger definieren das wahre Potential als „den Potentialsprung, welchen die von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gas befreite Oberfläche eines Metalls bei der Messung ergibt“. Diese Definition ist nicht brauchbar; sie wird nie eine sichere Messung zulassen. Jede Elektrode wird beim Eintauchen in einen lufthaltigen Elektrolyten, noch ehe die schnellste Messung erfolgen kann, momentan durch den gelösten, im Elektrolyten enthaltenen Sauerstoff stark passiviert. Dies zeigt der sprungartige Potentialanstieg, den ich beobachtete, sobald in einem sauerstoffreien Elektrolyten Sauerstoff eingeleitet wurde. Das natürliche, wahre Potential eines Metalles stellt sich nur als messbare konstante Grösse dar, wenn man es definiert als den Potentialsprung, den das reine Metall gegen den reinen Elektrolyten zeigt. Unter rein ist hierbei die Freiheit von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gase verstanden. Da von den Gasen sich nur der Sauerstoff als wirksam erweist, darf man auch die in wasserstoff- oder stickstoffgesättigter Lösung erhaltenen Werte als wahre Potentiale ansehen. Die von mir beobachteten tiefsten Werte gibt die Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6.

Metall/Elektrolyt	Tiefstes Pot. nach Schmirgeln	Gasgehalt des Elektrol.	Tiefstes konstantes Pot.	Gasgehalt des Elektrolyten
Cr/1-norm. *KCl*	— 0·527	H_2	— 0·400	gasfrei
Fe/1-norm. $FeSO_4$	— 0·426	„	— 0·410	H_2
Fe/1-norm. *KCl*	— 0·538	„	— 0·493	„
Ni/1-norm. $NiSO_4$	— 0·325	„	— 0·282	gasfrei
Ni/$^1/_{25}$-norm. $NiSO_4$	— 0·322	gasfrei	— 0·310	„
Ni/$^1/_{50}$-norm. $NiSO_4$	— 0·346	H_2	— 0·330	„
Ni/1-norm. *KCl*	— 0·420	„	— 0·410	H_2

Durchweg lassen sich tiefe Potentiale besser in H_2-gesättigter Lösung erhalten als in gasfreier, weil durch das Gas der Sauerstoff gründlicher aus dem Elektrolyten und der Atmosphäre des Apparates verdrängt wird. Die Beobachtungen an geschmirgelten Elektroden machte ich frühestens eine halbe Minute nach dem Eintauchen. Wenn es gelingt, den Sauerstoff restlos, bis auf das letzte Molekül, vom Metall und aus dem Elektrolyten zu beseitigen, wird man die von mir beobachteten Werte noch übertreffen können. Muthmann und Fraunberger haben die Potentiale nach Schmirgeln um 0·1—0·15 Volt unedler gemessen. Es ist jedoch von Förster, Grave und Rathert schon wahrscheinlich gemacht, dass sie die durch mechanische Reinigung erzielten Werte zu tief gemessen haben. Meine Werte stimmen mit denen der genannten Forscher hinreichend überein, übertreffen aber die von E. P. Schoch und A. Schweitzer an Nickel gemessenen.

Schluss.

Die vorstehenden Versuche sprechen zugunsten der Auffassung, dass das Wasserstoffion aktivierend und der Sauerstoff passivierend wirkt. Jedoch sind sie nicht entscheidend; da es mir nicht möglich ist, sie fortzusetzen, sind im hiesigen Laboratorium neue Versuche begonnen worden, die hoffentlich zu einer Klärung dieser Frage führen werden.

Ergebnisse.

1. Es wird nachgewiesen, dass in Eisen gelöster Wasserstoff nicht nur dadurch passives Eisen aktiviert, dass er den eventuell im Metall gelösten Sauerstoff vertreibt, sondern dass er direkt an der Aktivierung teilnimmt. Dies steht in Widerspruch zur Sauerstofflegierungs- und zur Oxydhauttheorie der Passivität, steht jedoch im besten Einklang mit der Wasserstofftheorie. Molekularer Wasserstoff vermag passives Eisen nicht zu aktivieren; die Aktivierung bei der Diffusion von Wasserstoff

durch Eisen rührt von Wasserstoff in statu nascendi, von dem Wasserstoffion her.

2. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, aktives Eisen durch Diffusion von naszierendem Sauerstoff zu passivieren.

3. Ein passivierbares Metall kann in einem neutralen Elektrolyten innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Potentialwert annehmen. Dieser ist allein abhängig von der Menge des in dem Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffes. Auf dieses Gleichgewichtspotential stellt sich die Elektrode sowohl von der edlen wie auch von der unedlen Seite ein.

4. Durch Schmirgeln, also durch Erneuerung der Oberfläche, kann man das Potential einer passivierbaren Elektrode so tief herunterbringen, wie es durch andere Mittel an Luft nicht möglich ist. Diese Tatsache beweist, dass die Passivierung durch Sauerstoff durch Veränderung der Oberfläche des Metalles vor sich geht.

5. Die Gase H_2 und N_2 wirken konservierend auf das aktive Potential, indem sie sich der Elektrode gegenüber indifferent verhalten.

6. Passivierbare Metalle nehmen in Lösungen, die mit H_2 und N_2 gesättigt sind, dasselbe tiefe Potential an wie in der gasfreien Lösung. Also verhalten sich auch gelöster Wasserstoff und Stickstoff indifferent. Von den molekularen Gasen H_2, N_2 und O_2 ist allein der Sauerstoff imstande, den Lösungsdruck eines passivierbaren Metalles zu beeinflussen. Sowohl in gasförmiger als auch in gelöster Form passiviert er energisch.

7. Aufrauhen der Oberfläche wirkt aktivierend, Polieren dagegen passivierend.

8. Das natürliche, wahre Potential eines Metalles stellt sich nur als messbare konstante Grösse dar, wenn man es definiert als den Potentialsprung, den das reine Metall gegen den reinen Elektrolyten zeigt, wobei unter rein die Freiheit von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gase zu verstehen ist.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Bücherschau.

Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Von Walter Mathesius. Mit 39 Figuren und 106 Diagrammen im Text und auf einer Tafel. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg.) XVI + 439 Seiten. Verlag von Otto Spamer, Leipzig 1916. Preis geh. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Das vorliegende, von einem fachmännisch durchaus zuständigen Autor, der das Gebiet an zahlreichen Stellen durch schöpferische Arbeit bereichert hat, geschaffene Werk ist ein weiteres schlagendes Beispiel für die ausserordentlich tiefgreifende und weit reichende Befruchtung, welche die Entwicklung der Chemie nach der physikalisch-mathematischen Seite im letzten Vierteljahrhundert gerade in den wichtigsten Anwendungsgebieten dieser Wissenschaft bewirkt hat. Denn von allen chemischen Industrien ist wohl keine so wichtig in bezug auf den Umfang der geförderten Werte, wie die Mannigfaltigkeit der Anwendungen der erzielten Produkte, wie die Industrie der Eisengewinnung. Sie liefert der mechanischen Technik das einzige Konstruktionsmaterial, durch dessen Anwendung die immer mehr ins Riesenhafte wachsenden Aufgaben des gegenwärtigen Lebens und Verkehrs (und wie wir augenblicklich leider auch hinzufügen müssen auch die Bedürfnisse des gegenwärtigen Krieges) gelöst werden können.

Das Buch zerfällt in fünf Teile, welche nacheinander behandeln: physikalische und chemische Gesetze und Erfahrungstatsachen; die Brennstoffe; die Erzeugung von Roheisen; die Erzeugung von Flusseisen; die Eisen- und Stahlgiesserei.

Der physiko-chemisch vorgebildete Leser wird sich in dem vorliegenden Werk alsbald heimisch finden, indem er dessen Denk- und Arbeitsmittel als völlig übereinstimmend mit denen der ihm geläufigen Begriffsgebiete finden wird. Sogar so intime Bekannte wie das von W. Gibbs herrührende Dreiecksdiagramm wird er als von der Praxis hochwillkommen geheissene Helfer zur Lösung rein technischer Probleme, wie die Möllerberechnung beim Eisenhochofen, wiederfinden. An Kapiteln, die er unmittelbar für den Unterricht zur Veranschaulichung allgemeiner Tatsachen und Begriffe verwerten kann, ist demgemäss kein Mangel. Das ganze Werk mag als erfreuliches Zeichen für die innere Einheit von Theorie und Praxis, von Wissenschaft und Industrie angesehen werden, die nirgend gedanklich so weit geführt und praktisch so weit verwirklicht worden ist, wie gerade in Deutschland.

Und auch für die Zukunft soll dieses Werk, welches von der erfolgreichen Wechselwirkung der lang getrennten Gebiete Zeugnis gibt, eine Anregung sein, die zahlreichen Gebiete der chemischen Technik, welche der vollständigen Durchdringung mit dem neuen Licht noch harren, in gleichem Sinne in Bearbeitung zu nehmen, und dadurch sowohl den geistigen Nutzeffekt der wissenschaftlichen Arbeit, wie auch den wirtschaftlichen Nutzeffekt der Technik um ein erhebliches zu steigern.

W. O.

Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen von F. Hägglung, Stockholm. Mit 4 Textabbildungen. 46 Seiten. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von W. Herz, Breslau. Band XXI. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1914. Preis M. 1.50.

Die Schrift bringt eigene Untersuchungen des Verfassers über den im Titel genannten Gegenstand, welche sich auf eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Arbeiten über das gleiche Problem aufbauen. Zu einfachen und allgemein aussprechbaren Ergebnissen haben diese Arbeiten zunächst nicht geführt, wohl aber zu einer grossen Menge einzelner interessanter Beziehungen, welche ein beginnendes Licht auf den Chemismus des Lebens und die massgebende Rolle der Katalysatoren hierbei werfen. *W. O.*

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie herausgegeben von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft unter der Redaktion von G. Linck. Vierter Band mit 23 Abbildungen. 384 Seiten. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1914. Preis brosch. M. 12.—.

Der vorliegende Band bringt an zusammenfassenden Berichten folgende: K. A. Redlich, Die Bildung des Magnesits und sein natürliches Vorkommen; M. v. Laue, Die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen; M. Berek, Über Zirkularpolarisation; A. L. Day, Das Studium der Mineralschmelzpunkte; A. Schwantke, Neue Mineralien; L. Milch, Die Systematik der Eruptivgesteine II; M. Stark, Petrographische Provinzen; K. Schulz, Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung der Mineralien und Gesteine und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung.

Den Lesern der Zeitschrift wird von diesen Berichten, die auch einzeln zugänglich sind, der von dem Entdecker M. v. Laue abgestattete über die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen bei weitem als der interessanteste erscheinen. In der Tat hat dieser glückliche Gedanke alsbald zu einer ausserordentlich mannigfaltigen und eindringenden Forschung über die Raumstruktur der Kristalle geführt und damit Aufgaben der Lösung nahe gebracht, welche seit hundert Jahren nur als Wünsche am fernen Horizonte der Kristallographen und Chemiker und als Ziele mehr oder weniger phantastischer und willkürlicher Flugversuche verwegener Theoretiker bekannt waren. Es ist sehr bemerkenswert, dass dieser Nachweis der körnigen Beschaffenheit der Materie zeitlich zusammenfällt mit den Nachweisen auf ganz anderem Gebiete, die zu dem gleichen Ergebnis geführt hatten. *W. O.*

Einführung in die physikalische Chemie von J. Walker. Zweite vermehrte Auflage nach der siebenten Auflage des Originals übersetzt und herausgegeben von D. v. Steinwehr. Mit 62 Abbildungen. VIII + 503 Seiten. Braunschweig Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. Preis geh. M. 9.—, in Leinw. M. 10.—.

Sowohl die englische, wie die deutsche Ausgabe dieses Werkes sind an dieser Stelle seinerzeit angezeigt worden, so dass der Hinweis auf die bald nötig gewordene zweite Auflage der deutschen Ausgabe hier genügen mag. *W. O.*

Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren.

Zweite Mitteilung[1]).

Von

Johanne Christiansen.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie in Kopenhagen.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 17.)

In einer früheren Arbeit wurden die balloelektrischen Neutralpunkte für Alkohole und Fettsäuren bei verschiedenen Salzkonzentrationen bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die balloneutralen Konzentrationen dieser Stoffe mit dem Salzgehalte variieren, dass aber diese Variationen nicht gross genug sind, um eine sehr eigentümliche Regelmässigkeit der Lage der Neutralpunkte zu verschleiern.

Fig. 1—7 zeigen die bei der balloelektrischen Methode ermittelten Kurven für Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, tertiärem Butylalkohol, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Abszissen bedeuten Vol.-$^0/_0$ des Alkoholes oder der Fettsäure (d. h. Verhältnis des Vol. Alkohol oder Fettsäure zum Gesamtvolumen von Alkohol oder Fettsäure und Wasser vor Mischung), die Ordinate bedeuten positive und negative balloelektrische Elektrizitätsentwickelung in mm (auf dem Quadrantenelektrometer abgelesen).

Es geht aus den Kurven hervor, dass die salzfreien Lösungen relativ niedrige Werte zeigen, und es ist daher für die meisten Stoffe schwer, den Neutralpunkt genau zu bestimmen. Desto mehr Salz sich dagegen in den Lösungen findet, desto steiler verlaufen die Kurven, und die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszissenachse liegen sämtlich ziemlich nahe den mit einem Kreuze bezeichneten Punkten. Bei diesen Punkten haben die Lösungen die folgenden molekularen Zusammensetzungen:

1 Mol. Methylalkohol + 2 Mol. Wasser (Fig. 1),
1 „ Äthylalkohol + 4 Mol. Wasser (Fig. 2),

---

[1]) Erste Mitteilung Zeitschr. f. physik. Chemie. **90**, 628 (1915).



1 Mol Propylalkohol + 8 Mol. Wasser (Fig. 3),
1 „ tertiärer Butylalkohol + 16 Mol. Wasser (Fig. 4),
1 „ Essigsäure + 3 Mol. Wasser (Fig. 5),
1 „ Propionsäure + 9 Mol. Wasser (Fig. 6),
1 „ Buttersäure + 27 Mol. Wasser (Fig. 7).

Das den Fig. 1—7 zugehörige Versuchsmaterial findet sich teils in den Tabellen der zitierten Abhandlung, teils in den folgenden Tabellen.

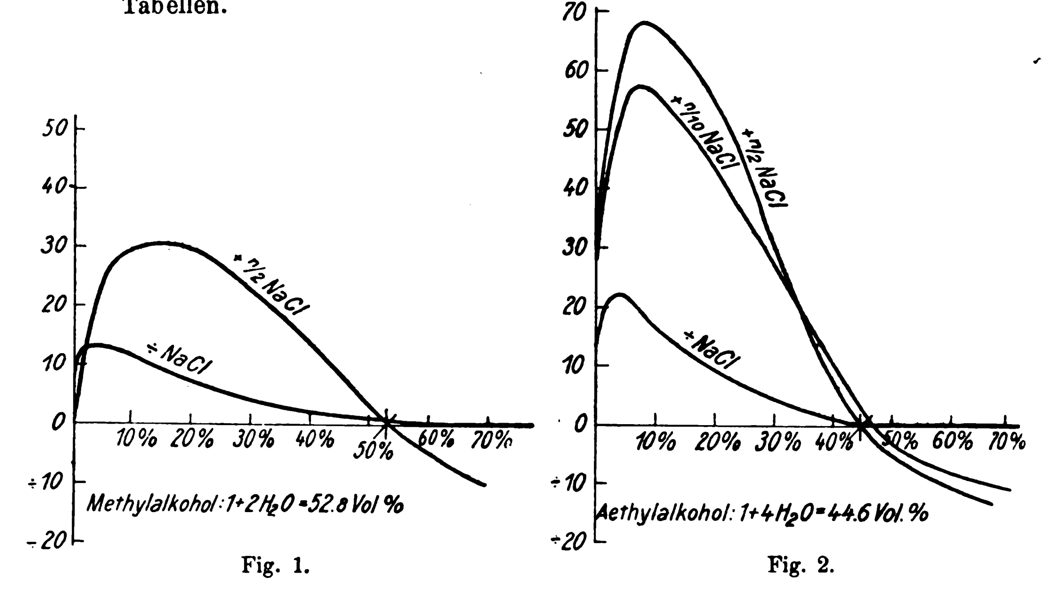


Fig. 1. Fig. 2.

Wie die genannten regelmässigen Zusammensetzungen der Lösungen in der Nähe des balloelektrischen Neutralpunktes zu erklären sind, ist schwer zu entscheiden. Ich habe vorläufig die Hypothese aufgestellt, dass die Alkohole und Fettsäuren in diesen Verhältnissen Wasser zu binden imstande sind, und wegen des grossen Interesses dieser Frage habe ich die Lage der Neutralpunkte bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Versuche in dieser Abhandlung bezwecken somit nur zu entscheiden, inwiefern die in der früheren Abhandlung erwiesenen Regelmässigkeiten auch bei anderen Temperaturen bestehen.

Balloelektrische Versuche mit Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen.

Es war bei diesen Versuchen notwendig, die Temperatur der Lösung im Spritzmomente ablesen zu können, weil diese, wenn man konzentrierte alkoholische Lösungen untersuchte, wahrscheinlich bedeutend

kälter als die Umgebung war. Ein Thermometer mit sehr langem Quecksilberbehälter wurde daher mit einer Platinplatte in Berührung gebracht (Fig. 8) und wurde in dem Ballometer in ca. 1 cm Abstand von der Spitze des Spritzrohres eingesteckt. Ferner war es notwendig, sowohl der Luft, wie auch der zu untersuchenden Lösung dieselbe

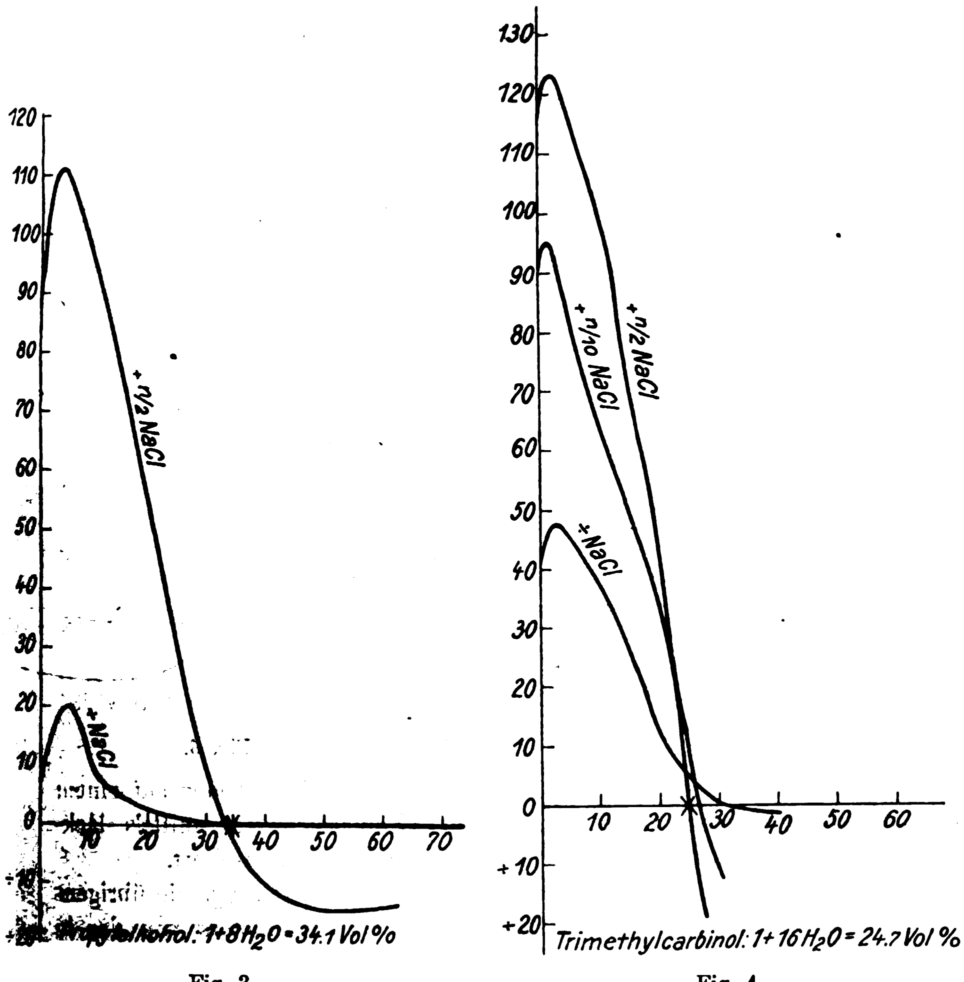


Fig. 3. Fig. 4.

Temperatur beizubringen, und dies wurde folgendermassen erreicht. Der Ballometer wurde in einem oben offenen würfelförmigen Zinkkasten (16 cm Seite), der unten und an der einen Seite zum Durchtritt, beziehungsweise des Auslaufsrohres und Seitenrohres des Ballometers, perforiert war, angebracht. Durch die seitliche Öffnung wurde das Spritz-

rohr eingesteckt. Dieser Kasten wurde mit Eis oder mit Wasser der gewünschten Temperatur gefüllt und war ausser mit dem Ballometer mit einem Bleirohre, das in Verbindung mit der Luftleitung zum Ballometer stand, versehen.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in einem Wasserbade der gewünschten Temperatur vorgewärmt, und wurden beim Versuche in einer kleinen, in einen anderen eis- oder wassergefüllten Behälter

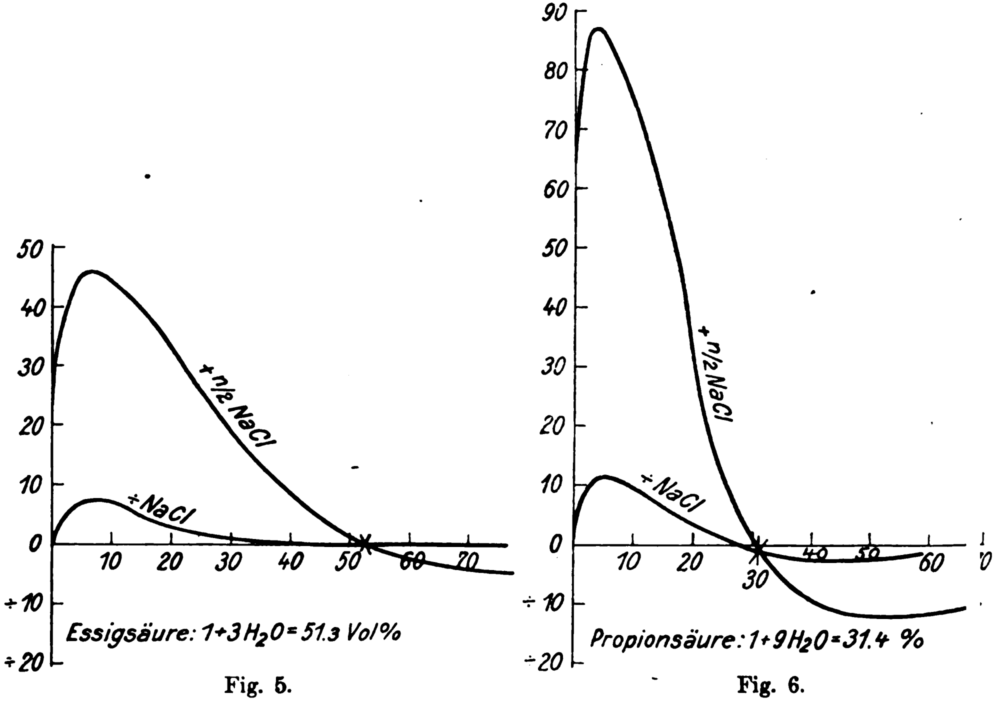


Fig. 5. Fig. 6.

ruhenden Schale eingegossen. Dieser Behälter ruhte wieder auf einem paraffinbekleideten Gestelle. Auch der Zinkkasten war mittels lackbekleideten Holzklötzen von der Unterlage elektrisch isoliert.

Fig. 8 zeigt schematisch die angewendete Aufstellung, die übrigens nur rücksichtlich des Zinkkastens und des Thermometers von der in der zitierten Abhandlung benutzten (von C. Christiansen konstruierten) abweicht.

Die folgenden Details sollen kurz beschrieben werden: Das Rohr *a* geht zur Luftpumpe, *b* zum Quecksilbermanometer, wo der Druck abgelesen wird und zum Wassermanometer, der zur feineren Einstellung des Druckes benutzt wird. Bei *c* können Vorrichtungen zum Trocknen des Luftstromes oder Waschflaschen zur Sättigung desselben

mit Dämpfen eingeschoben werden. *d* ist der Druckregulator, der einfach in einem Kautschukrohre mit zwei Hoffmanns Klemmhähnen besteht. *Sk* ist der Schornstein des Ballometers, wodurch die abgespritzten Elektrizitätsträger entweichen. *Th* ist der Thermometer, *P*

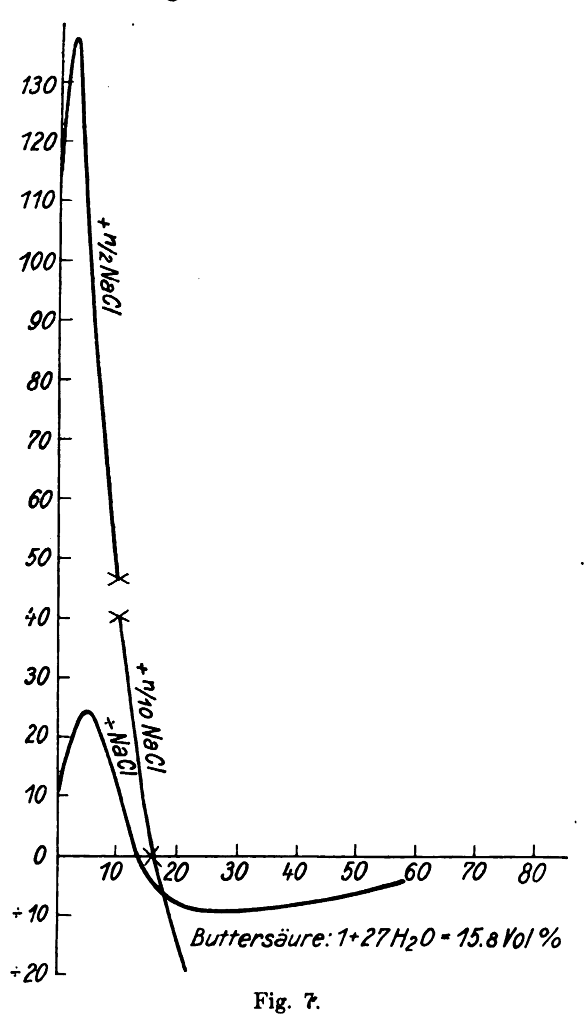


Fig. 7.

ist ein Platindraht, der die Platinplatte des Thermometers mit dem Quadrantenelektrometer verbindet. *Sp* ist das von Jenaglas dargestellte Spritzrohr.

Um den Ballometer von der Umgebung elektrisch zu isolieren, war derselbe mit Zinkkasten, Spritzrohre und Schale mit einem grossen Bauer aus perforierten Zinkplatten, wodurch der Thermometer und der

Schornstein frei hervorragen konnten, umgeben. Die zuführende Luftleitung, die auch durch diesen Bauer durchgehen musste, war an der Durchgangsstelle mittels Lack isoliert.

Der Quadrantenelektrometer und dessen Verbindungen waren wie früher von C. Christiansen[1]) beschrieben.

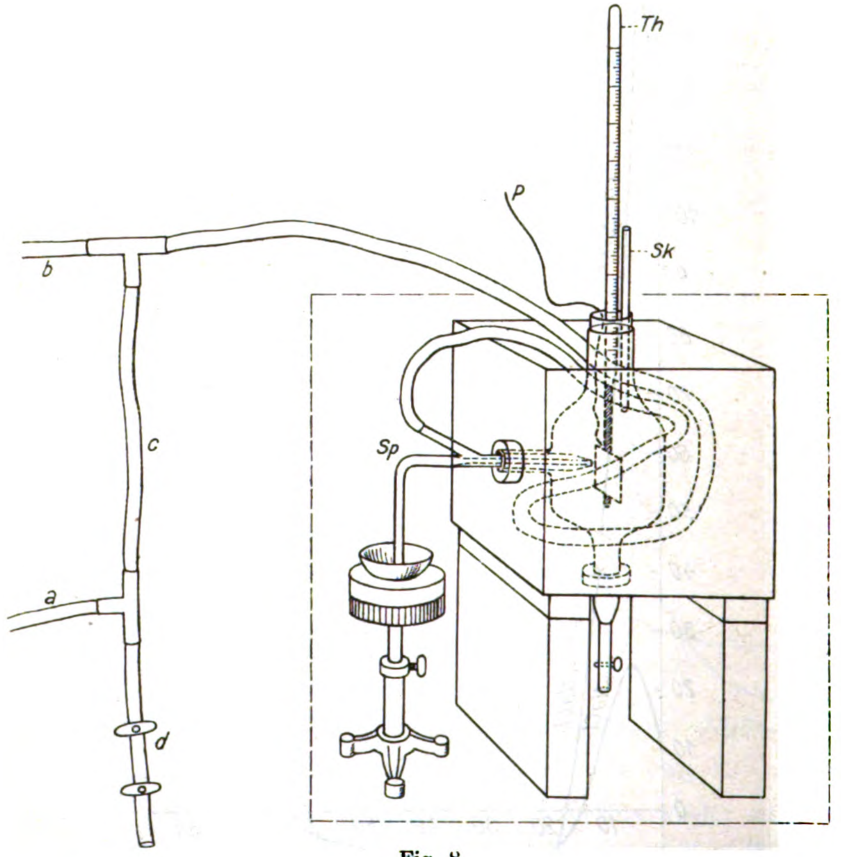


Fig. 8.

Bei allen Versuchen wurde der Druck so eingestellt, dass die „Kontrolle" (gleiche Teile von $^1/_{10}$-norm. *NaCl* und 2-mol. Alkohol) einen positven Ausschlag von 50 mm zeigte.

Der angewandte Druck variierte von 10—12 mm *Hg*.

Es geht aus dieser Beschreibung hervor, dass vollständig genaue Temperaturversuche nicht möglich waren, weil nur der Ballometer und die zu untersuchende Lösung, aber nicht das ganze Spritzrohr, bei der

[1]) Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität). Ann. d. Phys. [4] **40,** 107 (1913).

gewünschten Temperatur gehalten werden konnte. Ferner war es unmöglich, mechanische Wärmeregulation zu verwenden, weil eine solche Vorrichtung die eminent wichtige elektrische Isolierung kompromittieren musste. Ausserdem spielt die Abkühlung der Lösung beim Spritzen eine sehr grosse Rolle, wie es aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Es zeigte sich indessen bei den Versuchen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Versuchsresultate ein sehr geringer ist, weshalb diese Fehlerquellen, so gross sie auch erscheinen, doch ganz ohne Belang sind.

In der Tabelle 1 sind variierende Konzentrationen von Äthylalkohol (1—70 Vol.-%) mit dem Salzgehalte $^1/_2$-norm. *NaCl* und bei variierenden Temperaturen (0, 15, 18, 18·5 und 29°) untersucht worden

Tabelle 1.

Äthylalkohol mit $^1/_2$-norm. *NaCl*.

Temperatur	Luft-feuchtigkeit	Vol-% Äthylalkohol										Interpolierter Neutralpunkt
		1%	4·9%	9·9%	19·8%	29·6%	39·5%	44·4%	49·3%	59·2%	69·1%	
0°	100%	42·8	64·3	70·4	57·1	32·6	8·7	0·5	— 4·6	—10·2	—13·3	44·8%
15	61 „	41·2	66·2	69·1	61·7	35·8	9·1	0·8	— 5·7	—12·7	—15·7	45 „
18	73 „	39·8	62·7	66·3	57·1	34·9	9·4	0·5	— 6·2	—13·3	—15·3	44·8 „
18·5°				65	56	33			— 6·5	—12·5	—14	
29	34 „	38	63	65	57	33·5	6	— 5	—13	—22·5	—26	42·2 „

Die Temperaturangaben der Tabelle 1 beziehen sich auf die Temperatur des eis- oder wassergefüllten Zinkkastens und auf die Temperatur der zu untersuchenden Lösungen vor Spritzen derselben. Die auf dem Thermometer des Ballometers selbst abgelesenen Temperaturen waren wegen den oben berührten Ursachen etwas davon verschieden: Bei den Zimmertemperaturen (15, 18 und 18·5°) war die Temperatur der gespritzten Lösung 12—16°; bei der Versuchstemperatur 29° (d. h. Wasser von 29° im Zinkkasten) war die Temperatur der gespritzten Lösung 22—25°. Wenn der Zinkkasten mit Eis gefüllt war, betrug die entsprechende Temperatur der gespritzten Lösung 1—3°.

Die angegebenen Konzentrationen des Alkoholes sind für das Lösungsvolumen des Salzes reduziert worden. Das Ausgangspräparat des Äthylalkohols wurde als 98% betrachtet (genau: 97·97%). Das Volumengewicht (mittels Ostwalds Pyknometer gemessen) war bei 15/4° 0·79984. Die Salzkonzentrationen sind auf das Totalvolumen bezogen.

Die Tabelle 1 zeigt, dass die Temperatur (ausgenommen einiger der Versuche bei 29°) keinen sicheren Einfluss (d. h. mehr als Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann) auf die balloelektrische Elektrizitätsentwicklungen dieser Lösungen hat. Auch die Kontrolle zeigt denselben Ausschlag (50 mm) bei 0° und bei 29°.

Eine systematische Abweichung ist nur bei den Versuchen bei 29° erkenntlich, und zwar nur bei den höheren Alkoholkonzentrationen (40 Vol.-%, und mehr), bei welchen sämtliche Ausschläge in negativer Richtung verschoben sind. Hierdurch entsteht auch eine Verschiebung des interpolierten balloelektrischen Neutralpunktes (letzte Kolonne). Es erschien wahrscheinlich, dass die sehr starke Verdampfung bei 29° für diese Abweichung verantwortlich war; es gebot sich daher eine Reihe Versuche anzustellen, um Klarheit darüber zu gewinnen, welchen Einfluss der Dampfgehalt der Luft auf die Resultate haben könnte.

Balloelektrische Versuche bei verschiedenen Dampfgehalten der durchströmenden Luft.

Es wurden fünf Versuchsreihen mit wechselnden Konzentrationen von Äthylalkohol und einem Salzgehalte von $^1/_2$-norm. *NaCl* ausgeführt. Es wurde 1. mittels Chlorcalcium getrocknete Luft, 2. gewöhnliche Zimmerluft (vom Feuchtigkeitsgrade 73%), 3. mit Wasserdampf gesättigte Luft, 4. mit dem Dampf der betreffenden Lösung gesättigte Luft, 5. mit Alkoholdampf gesättigte Luft bei den Versuchen angewendet. Bei allen Versuchen dauerte die Spritzung genau eine Minute, und die Temperatur wurde am Anfange und am Schlusse der Spritzung notiert. Nach jedem Versuche wartete man, bis die Temperatur wieder, was nach 10—20 Minuten geschah, die Zimmertemperatur erreicht hatte. Die Zimmertemperatur betrug bei den in der Tabelle 2 aufgezeichneten Versuchen 17—18°.

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Temperaturen zeigen, dass fast immer ein ziemlich grosser Temperaturfall während dem Spritzen beobachtet wurde. Nur bei den Versuchen mit Alkoholdämpfen wurde bei den niederen Alkoholkonzentrationen ein Steigen der Temperatur notiert; Zeichen davon, dass eine Verdichtung des Alkoholdampfes im Spritzmomente stattgefunden hat. Die Temperaturänderungen sind am grössten bei den Versuchen mit trockener Luft, am geringsten bei den Versuchen mit Dämpfen derselben Lösung, wie man im voraus erwarten konnte.

Die Versuchsresultate mit trockener Luft erklären völlig die früher erwähnten Abweichungen bei 29° (Tabelle 1) als von der grossen Ver-

Tabelle 2.

Äthylalkohol + ½-norm. *NaCl.*

Vol.-% Alkohol	trockene Luft		Zimmerluft		Die Luft geht durch eine Waschflasche mit: Wasser		Lösung		Alkohol	
	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur
1%	39·5	17—14·6°	39·8	17—16·5°	38·2	17·8–17·8°	41·2	17·1 17·1°	23·5	18·4—19·2°
4·9%	60	17—14·2	62·7	17—16·2	60·8	17·9—17·5	61·6	17·3—17·1	35	18·1—19
9·9 „	60	17—13·8	66·3	17—16	63·5	17·8—17	63·7	17·4—17	42·5	17·8—18·4
19·8 „	57·5	17—13	57·1	17—15·2	55·5	17·4—16·2	52·9	17·6—16·9	33	17·8—17·8
29·6 „	32	17—12·2	34·9	17—14·7	33·5	17·6—15·6	31·1	17·6—16·7	18·5	18·1—17·3
39·5 „	1·5	17—11·5	9·4	17·8-14·2	11	17·9—15·2	10·3	17·2—16·2	4·3	17·8—16·7
44·4 „	— 8·2	17—11·5	0·5	17—13·9	2	17·3—14·9	2·2	17 —16	0	17 —16·2
49·3 „	— 17·3	17—11	— 6·2	17—13·5	— 4·5	17 —14·6	— 2	18 —17	— 4	17 —16·1
59·2 „	— 26·2	17—11	— 13·3	17—13·5	— 11	17 —14·2	— 7	17·7—16·5	— 5	17 —16·1
69·1 „	— 26·2	17—10·8	— 15·3	17—13·5	— 13·2	17·3—14	— 8	17·7—16·3	— 6·5	17 —16

dampfung in wasserarmer Luft abhängig. Die Abweichungen von den Versuchen mit gewöhnlicher Zimmerluft sind nämlich von derselben Grössenordnung, gehen in derselben Richtung und beginnen bei derselben Alkoholkonzentration (40%) wie die bei 29° (bei dem berechneten Feuchtigkeitsgrade 34%) beobachteten Abweichungen. Es ist somit wenigstens sehr wahrscheinlich, dass nicht die Temperatur als solche, sondern nur gewisse Änderungen der Lösung wegen der starken Verdampfung für den etwas abweichenden Neutralpunkt bei 29° (42·2% statt 44·8%) verantwortlich sind.

Es musste im voraus als wahrscheinlich betrachtet werden, dass Versuche, bei welchen die Luft im voraus mit den Dämpfen der betreffenden Lösungen gesättigt wurde, die theoretisch einwandfreisten waren, weil die Temperaturänderung und die Änderung der Lösung durch Verdampfen im Spritzmomente bei dieser Versuchsordnung minimal werden müsste. Eine solche Versuchsanordnung ist indessen prinzipiell unrichtig, weil man dabei eine neue Elektrizitätsquelle einführt. In der Waschflasche entsteht nämlich eine bedeutende Menge Elektrizität, verschieden nach der Art der Lösung, und eine gewisse Menge der Elektrizitätsträger werden mit den Dämpfen im schnellen Luftstrome (ca. 4 Liter in der Minute) zum Ballometer mitgeführt und wird die Resultate etwas fälschen.

Auch eine andere Fehlerquelle ist bei solchen Versuchen zugegen: die Isolation wird nämlich wegen der dampfgesättigten Luft weniger gut, so dass derselbe Ausschlag des Elektrometers jetzt eine grössere

Elektrizitätsentwicklung entspricht. Man muss daher die Versuche der drei letzten Kolonnen mit einigem Vorbehalte betrachten.

Ein Vergleich dieser Kolonnen zeigt als wesentlichstes Resultat, dass die Ausschläge um so kleiner werden, desto grösser die Totalmenge der Dämpfe der Luft werden. Diese ist ja nämlich grösser, je grösser die prozentische Menge des Alkoholdampfes ist. Dies Verhalten ist wahrscheinlich in der letzterwähnten Fehlerquelle begründet.

Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, wurde eine Reihe von Neutralpunktbestimmungen bei 0° vorgenommen. Bei dieser Temperatur, wo die Dampftensionen sehr niedrig sind, konnte man hoffen, Resultate zu bekommen, die vom Dampfgehalte der Luft unabhängig waren.

Die Tabelle 3 und 4 enthalten Neutralpunktbestimmungen sowohl bei Zimmertemperatur, wie auch bei 0° unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie in der Tabelle 2.

Die Tabelle 3 gibt die direkten Bestimmungen, Tabelle 4 die von

Tabelle 3.

Äthylalkohol mit Natriumchlorid.

Konzentration	15°					0°				
	trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch			trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch		
			Wasser	Lösung	Alkohol			Wasser	Lösung	Alkohol
44·1% + 1/100-norm. $NaCl$	0	+ 2·2	+ 3·3	+ 3·8	+ 3	+ 2·4	+ 2·0	+ 1·5 †	+ 2	+ 1·6 †
49 „ + „ „	− 2·5	− 0·2	+ 1·5	+ 2	+ 2	0	0	0 †	0	+ 0 †
53·9 „ + „ „	− 4	− 2	− 0·8	+ 0·5	0	− 1·5				
58·8 „ + „ „			− 2·5	− 0·5	− 0·5					
39·2% + 1/10-norm. $NaCl$	+ 4·7					+ 10·2	+ 9·2	+ 6·0 †	+ 8·5	+ 6·0 †
44·1 „ + „ „	− 2·5	+ 3	+ 5·5	+ 6	+ 4·8	+ 3·8	+ 3·4	+ 1·5 †	+ 8·0	+ 2·0 †
49 „ + „ „	− 7·2	− 2·3	0	+ 1·8	+ 1	− 0·6	− 0·8	− 0·5 †	− 0·7	− 0·5 †
53·9 „ + „ „		− 5·8	− 5	− 1·1	− 1·6					
39·2% + 1/5-norm $NaCl$	+ 3·7	+ 10	+ 11·2	+ 11·2	+ 9·5	+ 10·5	+ 10	+ 10	+ 8·5	+ 9·2
44·1 „ + „ „	− 3·7	+ 1·8	+ 4·5	+ 4·8	+ 4	+ 3·8	+ 2·5	+ 3·3	+ 2	+ 3·3
49 „ + „ „	− 9	− 3·2	− 1	0	0	− 2·2	− 1·7	− 2	− 1·7	− 1
39·5% + 1/2-norm. $NaCl$	+ 1·5	+ 9·1	+ 11·8	+ 9·8	+ 4·3	+ 10	+ 8·5	+ 9·5	+ 7·5	+ 9
44·4 „ + „ „	− 8·2	+ 0·8	+ 2	+ 2·2	0	+ 2·2	+ 0·5	+ 2	+ 1	+ 2
46·4 „ + „ „		− 3		− 1		− 1	− 2	− 1	− 1·5	− 1
49·3 „ + „ „	− 17·3	− 5·7	− 4·5	− 2	− 4	− 4	− 4·5	− 3·7	− 3	− 4
34·8% + norm. $NaCl$	+ 9									
39·8 „ + „ „	− 8	+ 5·2	+ 9·5	+ 7	+ 5·5	+ 5	+ 4·5	+ 3·0 †	+ 3·2	+ 3·0 †
44·8 „ + „ „	− 16	− 4·5	− 1·5	− 0·3	− 0·5	− 3·5	− 3	− 1·2 †	− 2	− 2 †
49·7 „ + „ „	− 23	− 9·5	− 7	− 5	− 3	− 8	− 8	− 3·5 †		− 4 †

diesen Zahlen interpolierten Neutralpunkte. Die Zimmertemperatur betrug bei diesen Versuchen 15°, der Feuchtigkeitsgrad 80%.

Bei den Versuchen bei 0° war die Waschflasche mit Eis umgeben, ausgenommen der mit einem Kreuze bezeichneten Versuche, wo die Sättigung der Luft bei Zimmertemperatur geschah. Wegen der Abkühlung der Luft in der Nähe des eisgefüllten Ballometerkastens hat sich unzweifelhaft in diesen Fällen etwas Tau auf die Innenseite des Luftrohres angesetzt, und diese Resultate sind daher etwas niedriger als die anderen, was jedoch die Lage des Neutralpunktes nicht beeinflusst.

Wenn Salz nicht zugegen ist, ist eine genaue Bestimmung des Neutralpunktes unmöglich, weil die Kurve sehr flach ist (siehe Fig. 2), und Versuche mit salzfreien Lösungen sind daher nicht mitgenommen.

Tabelle 4.

Neutralpunkte des Äthylalkohols bei verschiedenen Salz-Konzentrationen.

Konz. *NaCl*	15°					0°				
	trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch			trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch		
			Wasser	Lösung	Alkohol			Wasser	Lösung	Alkohol
$^1/_{100}$-norm.	44·1%	48·6%	52·2%	52·9%	53·9%	49 %	49 %	49 %	49 %	49 %
$^1/_{10}$ „	42·4 „	46·8 „	49 „	52·1 „	50·9 „	48·3 „	48 „	47·7 „	48·1 „	48 „
$^1/_5$ „	41·7 „	45·9 „	48·1 „	49 „	49 „	47·2 „	47·1 „	47·2 „	46·7 „	47·8 „
$^1/_2$ „	40·3 „	44·8 „	45·9 „	45·8 „	44·4 „	45·8 „	44·8 „	45·7 „	45·2 „	45·7 „
norm.	37·4 „	42·4 „	44·1 „	44·7 „	44·4 „	42·7 „	42·4 „	43·4 „	42·8 „	42·7 „

Die Tabelle 4 erläutert, dass der Neutralpunkt des Äthylalkoholes mit wechselnden Konzentrationen Kochsalz bei 0° vom Dampfgehalte der Luft unabhängig ist. Dagegen zeigen die Versuche bei 15° Verschiedenheiten bei den verschiedenen Versuchsanordnungen. Die wichtigste Abweichung zeigte die Versuche der ersten Kolonne, indem sämtliche Neutralpunkte 4—5° im Verhältnis zu den Versuchen mit gewöhnlicher feuchter Zimmerluft verschoben sind. Dass die starke Wasserverdampfung während dem Spritzen die Schuld dieses Verhaltens trägt, ist unzweifelhaft, wenn auch der nähere Mechanismus dabei nicht ganz durchsichtig ist.

Für die Resultate der Versuche mit eingeschobener Waschflasche sind die früher erwähnten Fehlerquellen massgebend. Wurden z. B. so viele Elektrizitätserreger mit den Dämpfen mitgeführt, dass der Aus-

schlag mit 2 mm vergrössert wurde, dann würde die Verschiebung, wie aus den Zahlen der Tabelle 3 leicht ersichtlich ist, für niedrige Salzkonzentrationen viel grösser als für hohe sein, eben wie die Tabelle 4 zeigt. Bei der erwähnten Verschiebung (2 mm) würde der Neutralpunkt bei $^1/_{100}$-norm. $NaCl$ von 48·6 % bis zu 53·9 % hinaufrücken; während derselbe für norm. $NaCl$ wegen des grossen balloelektrischen Ausschlags bei dieser Salzkonzentration nur von 42·5 bis zu 43·5 % sich ändern könnte.

Die Resultate dieses Abschnittes sind die folgenden: Beim Trocknen der Luft oder bei der Sättigung der Luft mit Wasserdämpfen, Dämpfen derselben Lösung oder Alkoholdämpfen werden gewisse Fehlerquellen eingeführt, die die Resultate der balloelektrischen Messungen fälschen können. Diese Fehlerquellen spielen doch bei 0° keine Rolle.

Versuche bei höherer Temperatur als Zimmertemperatur sind bei höheren Alkoholkonzentrationen wegen der grossen Verdampfung mit Fehlern behaftet.

Neutralpunktbestimmungen der übrigen Alkohole und der Fettsäuren bei 0° und bei Zimmertemperatur.

In der folgenden Tabelle 5 findet sich das Material der Neutralpunktbestimmungen für Methylalkohol und Propylalkohol bei 0° und

Tabelle 5.

Methylalkohol			Propylalkohol		
Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag	
	0°	19·1°		0°	17·3°
60 %	— 0·5	0	30 %	+ 1	+ 3
70 „	— 1·2	— 2	40 „	— 2·5	— 0·5
80 „	— 2	— 2·2	50 „	— 5	— 1·8
90 „	— 2	— 2·8	30 % + $^1/_{100}$-norm. $NaCl$	+ 5	+ 6·5
55 % + $^1/_{100}$-norm. $NaCl$	+ 1	+ 0·7	35 „ + „ „ „	+ 0·2	+ 0·3
60 „ + „ „ „	— 1	— 0·5	40 „ + „ „ „	— 2·5	— 2·8
65 „ + „ „ „	— 2		33 „ + $^1/_{10}$- „ „	+ 0·5	+ 2
50 „ + $^1/_{10}$- „ „	+ 3·7		35 „ + „ „ „	— 2·5	— 1
55 „ + „ „ „	+ 1	+ 1·1	32 „ + $^1/_5$- „ „	+ 1·3	+ 4·2
60 „ + „ „ „	— 1·5	— 2·4	35 „ + „ „ „	— 4	— 2·5
50 „ + $^1/_5$- „ „	+ 4·5		30·2 % + $^1/_2$- „ „	+ 11	+ 7·5
55 „ + „ „ „	+ 0·8	+ 0·8	32·2 „ + „ „ „	+ 4·5	— 0·7
60 „ + „ „ „	— 2·2	— 3·2	35·2 „ + „ „ „	— 3·7	— 9·7
50·3 % + $^1/_2$- „ „	+ 5	+ 1·5			
55·4 „ + „ „ „	+ 0·5	— 4			
60·4 „ + „ „ „	— 3	— 9			
50·7 „ + 1- „ „	+ 3·3	+ 0·5			
55·7 „ + „ „	— 0·8	— 5·5			
60·8 „ + „ „	— 4·8	— 13			

Zimmertemperatur. Die benutzten Präparate von Methylalkohol und Propylalkohol (**Kahlbaum**) wurden als wasserfrei betrachtet. Die Volumgewichte (mittels **Ostwalds** Pyknometer gemessen) betrugen bei 15/4° für Methylalkohol: 0·79638, für Propylalkohol: 0·80793.

Tabelle 6.

Neutralpunkte der Alkohole.

Konz. *NaCl*	Methylalkohol			Äthylalkohol			Propylalkohol		
	0°	Zimmertemp.		0°	Zimmertemp.		0°	Zimmertemp.	
		1916	1915		1916	1915		1916	1915
$^1/_{100}$-norm.	ca. 57%	ca. 57%	ca. 58%	49 %	48·6%	47·7%	35·4%	35·5%	35·3%
$^1/_{10}$- „	„	„	„ 57 „	48 „	46·8 „	47·5 „	33·3 „	34·3 „	34·2 „
$^1/_5$- „	56·3%	56 %	57 %	47·1 „	45·9 „	45·3 „	32·7 „	33·9 „	34
$^1/_2$- „	56·1 „	51·8 „	54 „	44·8 „	44·8 „	44·2 „	33·3 „	32	33·1 „
norm.	54·7 „	51·1 „	53·1 „	42·4 „	42·4 „	42·6 „			
Theorie	$1 + 2H_2O = 52·8\%$			$1 + 4H_2O = 44·6\%$			$1 + 8H_2O = 34·1\%$		

Die Tabelle 6 enthält eine Zusammenfassung der interpolierten Neutralpunkte für alle drei Alkohole. Hier sind ausserdem die Resultate der entsprechenden Bestimmungen von 1915 aufgeführt worden, so dass man beurteilen kann, wie gross die Unterschiede bei weit verschiedenen Apparaten sein können. Diese Unterschiede betragen, wenn man von den ziemlich unsicheren Bestimmungen mit $^1/_{100}$-norm. *NaCl* hinwegsieht, für Methylalkohol 0—2·2%, für Äthylalkohol 0·2—0·8%, für Propylalkohol 0·1—1·1%. Der mögliche Fehler ist bei Methylalkohol am grössten, weil die balloelektrischen Ausschläge in der Nähe des Neutralpunktes bei diesem Alkohole am geringsten sind. Innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen für alle drei Alkohole die Differenzen zwischen den theoretischen Hydratkonzentrationen und den bei $^1/_2$-norm. *NaCl* gefundenen Neutralpunkten.

Wenn diese Übereinstimmung keine zufällige, sondern in Hydratbildung oder in elektrischer Neutralisation in irgendeiner Weise begründet war, konnte man erwarten, dass Butylalkohol mit 16, Amylalkohol mit 32 mol.-Wasser balloelektrisch neutrale Komplexe bilden musste. Man kann aber für diese Stoffe den Neutralpunkt nicht verifizieren, weil sie nicht sehr löslich sind. C. **Christiansen** hat indessen gefunden, dass isomere aliphatische Verbindungen gewöhnlich dasselbe balloelektrische Verhalten zeigen, und ich habe daher versucht, ob nicht der tertiäre Butylalkohol, der in allen Verhältnissen mit Wasser misch-

bar ist, einen Neutralpunkt, der in der Nähe von 24·7% Alkohol (= 1 + 16 H_2O) lag, hätte. Dass diese Vermutung in der schönsten Weise mit der Wirklichkeit übereinstimmte, zeigt die folgende Tabelle 7.

Tabelle 7.

Trimethylcarbinol.

Konz. *NaCl*	0·3%	0·6%	1·25%	2·5%	5%	10%	20%	24%	25%	27%	30%	40%	Neutralpunkt
0	35	41	45	48	46	37	12				0	—1	ca. 30%
1/10-norm.	79	95	95	92	78	66	35		8	—4	—11		26·3%
1/2- „	94	117	123	120	104	97	42	6	—2		—36		24·75%

Das angewandte Präparat (Kahlbaum) schmelzte bei 21·7°; der vollkommen wasserfreie Trimethylcarbinol hat den Schmelzpunkt 25·5°; aus dieser Depression und aus der Schmelzwärme wurde ein Wassergehalt von 0·8% berechnet. Eine Korrektion für diese ist nicht vorgenommen worden, weil sie aus derselben Grösse wie die entgegengesetzte Korrektion für das Lösungsvolumen von 1/2-norm. *NaCl* war. Die Korrektion für 0·8% Wassergehalt würde für die ersten zwei Versuchsreihen (mit 0 und 1/10-norm. *NaCl*) nur höchstens 0·3% betragen.

In der folgenden Tabelle 8 findet sich das Material der Neutralpunktbestimmungen der Fettsäuren, und in der Tabelle 9 sind die inter-

Tabelle 8.

Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure	
Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektr. Ausschl.
	0°	19·4°		0°	19°		30°
49·1%	0	+1	24·9%	+ 1·8	+1·8	11·6%	+ 17·5
58·8 „	—0.7	0	29·9 „	— 1·8	—1·5	13·5 „	+ 2
68·7 „	—0·7	—0·5	34·9 „		—3	15·4 „	— 5·8
49·1% + 1/100-n. *NaCl*	+1	+1	24·9% + 1/100-n. *NaCl*	+ 4	+3·5	17·4 „	— 12
58·8 „ + „	—0·5	0	29·9 „ + „	— 2·4	—2	15·1% + 1/100-n. *NaCl*	+ 3
68·5 „ + „	—0·9	—1·2	24·9 „ + 1/10- „	+11·5		17 „ + „	— 6
53·9 „ + 1/10- „	+0·4	+0·5	29·9 „ + „	0	+0·1	11·3 „ + 1/10- „	+ 32·5
58·8 „ + „	—0·6	—0·3	34·9 „ + „	— 6	—5·2	13·2 „ + „	+ 20
53·9 „ + 1/5- „	+0·2	+0·5	29·9 „ + 1/5- „	+ 1	+0·5	(15·1 „) + „	+ 8
58·8 „ + „	—0·8	—1	34·9 „ + „	— 6·5	— 6	(17 „) + „	— 3
49·3 „ + 1/2- „	+1	+0·3	25·1 „ + 1/2- „	+15·5		18·8 „ + „	— 9·5
54·4 „ + „	—0·9	—1·5	30·2 „ + „	— 0.2	+0·3	20·7 „ + „	— 15
44·8 „ + norm. *NaCl*	+2·5	+2	33·2 „ + „		—5·2	13·2 „ + 1/5- „	+ 18·5
49·8 „ + „	—0·2	—1	25·3 „ + norm. *NaCl*	+12·5	+9·5	(15·1 „) + „	+ 3
			30·3 „ + „	— 5·5	—4·2	(17 „) + „	— 2

polierten Neutralpunkte sowohl von 1916 wie von 1915 (früher veröffentlichte) zusammengefasst worden. Die Konzentrationen sind für den folgenden Wassergehalt der Fettsäuren (Kahlbaums Präparate) reduziert worden. Die Essigsäure betrug 98·2%, die Propionsäure 99·7%, die Buttersäure 94·1%. Ausserdem wurde für die Salzkonzentration $^1/_2$-norm. und norm. *NaCl* Reduktion für das Lösungsvolumen des Salzes vorgenommen. Die Buttersäure war in der Nähe des Neutralpunktes bei 0° oder bei den höheren Salzkonzentrationen nicht löslich. Sie wurde daher bei 30° untersucht. Eine Parenthese bedeutet, dass die betreffende Lösung nicht ganz klar war.

Tabelle 9.

Konz. *NaCl*	Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure	
	0°	Zimmertemperatur		0°	Zimmertemp.		30°	Zimmertemp.
		1916	1915		1916	1915		1915
$^1/_{100}$-n.	ca. 56%	ca. 59%	ca. 58%	27·6%	28·1%	c. 29%	15·9%	14·8%
$^1/_{10}$ „	„ 56 „	„ 57 „	„ 58 „	29·9 „	30 „	31 „	16·5 „	15·6 „
$^1/_5$ „	54·9%	55·6%	55·9%	30·6 „	30·3 „	31 „	16·2 „	16·9 „
$^1/_2$ „	52 „	50·3 „	53·4 „	30 „	30·4 „	31 „		
norm.	49·4 „	48·1 „	50·1 „	28·9 „	28·9 „	29·3 „		
Theorie	$1 + 3H_2O$ = 51·3%			$1 + 9H_2O$ = 31·4%			$1 + 27H_2O$ = 15·8%	

Das **Resultat** der sämtlichen Temperaturversuche ist, dass Temperaturänderung von 0—20° (für Buttersäure von 20—30°) auf die Lage der Neutralpunkte keinen deutlichen Einfluss hat, indem die Differenzen nicht grösser als die Versuchsfehler sind.

In der Tabelle 10 sind endlich sämtliche Neutralpunkte bei sämtlichen Salzkonzentrationen bei 0° und Zimmertemperatur zusammengefasst worden. Die Neutralpunkte bei salzfreier Lösung sind wegen der grossen Unsicherheit solcher Bestimmungen nicht mitgenommen. Die Zahlen für Zimmertemperatur sind (ausgenommen Buttersäure und Trimethylcarbinol) Mittelzahlen früherer und späterer Bestimmungen (aus den Tabellen 6 und 9). Die Konzentrationen sind teils in Vol.-% der früher definierten Bedeutung, teils in Molarbrüche und Molarprozente angegeben. Bei Molarbrüchen ist hier das Verhältnis zwischen 1 Mol. Alkohol oder Fettsäure und die in der Lösung sich findende Anzahl Wassermolekülen gemeint.

Der Zusammenhang mit den mehrmals erwähnten Quotientreihen (letzte Reihe der Tabelle 10) ist, trotz des Einflusses des Salzgehaltes

Tabelle 10.

	Methylalkohol			Äthylalkohol			Propylalkohol		
	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%
1/100-norm. *NaCl* 0°	57	1 : 1·7	37·3	49	1 : 3·4	22·7	35·4	1 : 7·5	11·7
20	57·5	1 : 1·7	37·8	48·1	1 : 3·5	22·2	35·4	1 : 7·5	11·7
1/10- " 0	57	1 : 1·7	37·3	48	1 : 3·5	22·1	33·3	1 : 8·3	10·8
20	57	1 : 1·7	37·3	47·1	1 : 3·6	21·5	34·2	1 : 8	11·1
1/5- " 0	56·3	1 : 1·7	36·7	47·1	1 : 3·6	21·5	32·7	1 : 8·5	10·5
20	56·5	1 : 1·7	36·8	45·6	1 : 3·8	20·6	34	1 : 8	11·1
1/2- " 0	56·1	1 : 1·8	36·4	44·8	1 : 4	20·2	33·3	1 : 8·3	10·8
20	52·9	1 : 2	33·5	44·5	1 : 4	20	32·6	1 : 8·6	10·5
1- " 0	54·7	1 : 2	35·1	42·4	1 : 4·3	18·7			
20	52·1	1 : 2·1	32·8	42·5	1 : 4·3	18·7			
Theorie	52·8	1 : 2	33·3	44·6	1 : 4	20	34·1	1 : 8	11·1

für sämtliche Stoffe, unzweifelhaft. Der Einfluss des Salzgehaltes ist übrigens für die meisten der untersuchten Stoffe nicht sehr gross: für Buttersäure, Propionsäure, Trimethylcarbinol und Propylalkohol ist derselbe immer weniger als 3%; nur für Essigsäure, Äthylalkohol und Methylalkohol kann er bis zu 7% betragen. Die den steigenden Salzkonzentrationen entsprechenden Variationen der Molbrüche betragen: für Methylalkohol 1 : 1·7 bis 1 : 2·1 (Theorie 1 : 2), für Äthylalkohol 1 : 3·4 bis 1 : 4·3 (Theorie 1 : 4), für Propylalkohol 1 : 7·5 bis 1 : 8·6 (Theorie 1 : 8), für Trimethylcarbinol 1 : 15 bis 1 : 16 (Theorie 1 : 16), für Essigsäure 1 : 2·2 bis 1 : 3·3 (Theorie 1 : 3), für Propionsäure 1 : 10·8 bis 1 : 9·3 (Theorie 1 : 9), für Buttersäure 1 : 25 bis 1 : 29 (Theorie 1 : 27).

Was die tiefere Ursache des Einflusses des Salzes auf die Lage des Neutralpunktes — eventuell auf die Komplexbildung — betrifft, ist diese vorläufig ganz unsicher. Es könnten verschiedene Momente in Betracht kommen, teils eine Einwirkung der Ionen auf die Assoziation der Alkoholmoleküle, teils eine Bindung zwischen Ionen und Hydratkomplexe (es ist ja bekannt, dass Ionen sowohl Wassermoleküle wie auch Alkoholmoleküle binden können). Endlich kommt bei grösseren Salzkonzentrationen eine Korrektion wegen der Wasserbindung des undissoziierten Salzes in Betracht.

Die vorliegende Abhandlung bezweckt indessen nicht weitere Argumente für die Hydrattheorie, sondern nur ein notwendiges Versuchsmaterial zu geben.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Trimethylcarbinol			Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure		
Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%
			56	1 : 2·5	28·7	27·6	1 : 10·8	8·4			
			58·5	1 : 2·2	30·9	28·6	1 : 10·3	8·9	14·8	1 : 29	3·3
			56	1 : 2·5	28·7	29·9	1 : 9·7	9·4			
26·3	1 : 15	6·3	57·5	1 : 2·3	30·1	30·5	1 : 9·4	9·6	15·6	1 : 27	3·5
			54·9	1 : 2·6	27·8	30·6	1 : 9·4	9·6			
			55·8	1 : 2·5	28·6	30·7	1 : 9·3	9·7	16·9	1 : 25	3·9
			52	1 : 2·9	25·7	30	1 : 9·6	9·4			
24·7	1 : 16	5·9	51·9	1 : 2·9	25·5	30·7	1 : 9·3	9·7			
			49·4	1 : 3·2	23·6	28·9	1 : 10·1	9			
			49·1	1 : 3·3	23·5	29·1	1 : 10	9·1			
24·7	1 : 16	5·9	51·3	1 . 3	25	31·4	1 : 9	10	15·8	1 : 27	3·6

Theoretische Bemerkungen.

Man könnte fragen: Warum kann man eben bei dieser Methode Zeichen solcher Regelmässigkeiten finden, die bei keiner anderen physikalisch-chemischen Methode auftreten?

Die Antwort ist diese: Die balloelektrische Methode zeigt im Gegensatz zu anderen Methoden die Differenz zweier Eigenschaften nämlich positiver und negativer Elektrizitätsentwicklung. C. Christiansen hat (nicht veröffentlichte Untersuchung) einen Kondensatorballometer konstruiert, mittels welchem man sowohl die positive, wie die negative Elektrizitätsentwicklung messen kann. Es hat sich bei dieser Methode gezeigt, dass die balloelektrischen Neutralpunkte keine absolute Nullpunkte sind, sondern dass bei diesem Punkte gleich grosse Mengen von positiver und negativer Elektrizität entwickelt werden. Auch der absolute Alkohol entwickelt gleich grosse Mengen positiver und negativer Elektrizität. Wenn man die positive oder die negative Elektrizitätsentwicklung jede für sich aufzeichnet, bekommt man kontinuierliche Kurven ohne nur eine Andeutung charakteristischer Punkte.

Die balloelektrische Methode ist zwar theoretisch nicht aufgeklärt. Dasselbe kann man aber von vielen der übrigen physikalisch-chemischen Methoden sagen. Sobald es sich um konzentrierte Lösungen assoziierter Stoffe handelt, sind die Verhältnisse sehr verwickelt, und die genaue Erklärung des ganzen Verlaufs der Eigenschaftskurven ist noch nicht gegeben. Betrachten wir z. B. die Dampfspannungskurven

bei 20° (Konowalow)[1]. Dieselben sind für die meisten der hier in Frage kommenden Stoffe positiv, nur Methylalkohol und Ameisensäure zeigen negative Totaldampfspannungskurven, und nur die Kurve der Ameisensäure hat ein Minimum. Ob Diskontinuitäten der Kurven bei den von mir aufgestellten Hydratkonzentrationen vorhanden sind oder nicht, weiss man nicht, weil Konowalow nur vier Punkte der Kurven experimentell gefunden hat. Dass die Kurve positiv ist, bedeutet wahrscheinlich[2], dass die assoziierten Stoffe bei Mischung miteinander dissoziieren; eine negative Dampfspannungskurve bedeutet dagegen, dass die Komponenten miteinander kombinieren; ist endlich sowohl Assoziation wie Kombination vorhanden (wie bei Mischungen von Alkoholen oder Fettsäuren mit Wasser), kann man nicht im voraus sagen, ob die Kurve positiv oder negativ sein wird. Es scheint somit hoffnungslos zu sein, in den Dampfdruckkurven Zeichen einer Hydratbildung finden zu wollen. Nur für einen Stoff, nämlich die Ameisensäure, die ein Minimum der Dampfdruckkurve bei ca. 70% hat, konnte man erwarten, dass dies Minimum einem Hydrate von 1-mol. Ameisensäure + 1-mol. Wasser entsprechen wollte (= 68 Vol.-% Ameisensäure). Dies stimmt sehr gut mit der Quotientenreihe 3" für die Fettsäuren überein, indem das erste Glied dieser Reihe nur 1 sein kann. Das balloelektrische Verhalten der Ameisensäure ist indessen in dieser Abhandlung nicht erwähnt worden. Früher veröffentlichte Versuche haben nämlich gezeigt, dass die balloelektrische Elektrizitätsentwicklungen dieser Säure, selbst bei hohen Salzkonzentrationen so gering sind, dass man den Neutralpunkt nicht mit Genauigkeit bestimmen kann. Die Lösungen der Ameisensäure sind indessen balloelektrisch neutral auf einer Strecke von 50 bis 75 Vol.-%, welches jedenfalls mit dem erwähnten Hydrate $1 + 1 H_2O$ gut übereinstimmt.

Diese Bemerkungen sollen nur zeigen, dass die aufgestellten Hydratreihen kaum unwahrscheinlich sind. In einer späteren Abhandlung hoffe ich zeigen zu können, dass man auch bei chemischen Methoden Stütze für diese Arbeitshypothese finden kann.

Meinem Vater, Prof. C. Christiansen, bin ich herzlichen Dank für seine Hilfe und sein Interesse während der Ausarbeitung dieser Abhandlung schuldig.

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. **14**, 34 (1881).

[2]) Zawidsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 128 (1900).

Über das Verhältnis der Wärmekapazität zur Entropie.

Von

Vladimir Njegovan.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 16.)

Durch gewisse Überlegungen bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die Wärmekapazität dem absoluten Werte der Entropie proportional sein muss, folglich müssen auch die Änderungen einer Grösse den Änderungen der anderen Grösse entsprechen. Ich habe nicht die Absicht, den Gedankengang, der mich dazu führte, hier jetzt zu entwickeln, ich will nur versuchen, die obige Behauptung durch Zahlen zu unterstützen. Da aber die Wärmekapazitäten bzw. die Entropien bei Gasen am gründlichsten durchforscht sind, so will ich mich hier vorläufig nur auf diese Stoffe beschränken.

Betrachten wir zuerst die Wärmekapazität der Gase. Sie ist proportional der Masse in g (n) und der spezifischen Wärme (c):

$$K = n . c. \tag{1}$$

Beide von diesen Faktoren (n und c) sind veränderlich. Während sich n unbegrenzt durch Zuführen oder Abführen der Masse ändern kann, ist die spezifische Wärme c eines und desselben Stoffes in verhältnismässig kleinem Masse veränderlich. Die spezifische Wärme ist abhängig von der Temperatur und von dem Druck (Volumen). Wir können allgemein schreiben:

$$c = f(T, p) \tag{2}$$

und

$$c = \varphi(T, v), \tag{3}$$

so dass unsere obige Formel jetzt die Form hat:

$$K = n . f(T, p) \tag{4}$$

oder

$$K = n . \varphi(T, v). \tag{5}$$

Aus den Formeln (4) und (5) ersehen wir, dass die Kapazität einerseits direkt von der Masse abhängig ist, während sie andererseits nur einer Funktion der Temperatur, des Druckes bzw. des Volumens proportional ist, wobei natürlich f und φ für verschiedene Stoffe verschiedene Werte haben.

Alle diese Änderungen der Wärmekapazität werden durch direkte experimentelle Messungen beobachtet. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Masse ist uns selbstverständlich und augenscheinlich. Die Änderungen dagegen, welche die Temperatur, der Druck oder das Volumen hervorrufen, sind weniger auffallend und experimentell schwer nachweisbar, so dass es kein Wunder ist, wenn wir die spezifische Wärme als eine konstante Grösse betrachten. Durch solche Auffassung erscheinen uns viele physikalische Prozesse klarer und verständlicher und die Rechnungen mit der spezifischen Wärme werden einfacher. Das gilt besonders dann, wenn die Temperatur-, Druck- und Voluminintervalle nicht zu gross sind. Mit anderen Worten: wir haben zwei Änderungsarten der Wärmekapazität — eine auffallende und eine fast verschwindende. Erst in neuster Zeit wurde dieser zweiten Änderungsart der Wärmekapazität eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt (Nernst).

Unter der spezifischen Wärme der Gase wollen wir nur die sogenannte wahre spezifische Wärme im Sinne Clausius' verstehen. Erwärmen wir nämlich das Gas unter konstantem Drucke, so zerfällt die zugeführte Wärmemenge (dQ) in drei Teile: 1. die Zunahme der kinetischen Energie oder den Teil, der die Temperaturerhöhung bewirkt hat (dW); 2. die innere Arbeit (dP) und 3. die äussere Arbeit (dL):

$$dQ = dW + dP + dL.$$

Um aber unsere Betrachtungen zu vereinfachen, eliminieren wir den Addend dL, indem wir die Erwärmung bei konstantem Volumen durchführen. Wir bekommen:

$$dQ = dW + dP.$$

Nach Clausius verschwindet bei Gasen der Addend dP. Somit wäre die wahre spezifische Wärme dW/dT fast identisch mit c_v. Nach Clausius ist die wahre spezifische Wärme absolut konstant und von der Temperatur unabhängig. Die tatsächliche Zunahme der c_v müssten wir entweder der Existenz des Addendes dP zuschreiben oder ist dW/dT nicht absolut konstant.

Wir gehen jetzt zu der Betrachtung der Entropie der Gase über. Die Thermodynamik gibt uns für n g eines Gases folgenden Ausdruck:

$$S = n\,(c_v \ln T + R/m \ln v + \text{const.}), \tag{6}$$

wo die verschiedenen Buchstaben ihre bekannte Bedeutung haben.

Für die Entropieänderung der Masseneinheit eines Gases durch die Temperatur bei konstantem Volumen reduziert sich obige Gleichung auf:

$$s = c_v \ln T + \text{const.} \tag{7}$$

Aus dieser Gleichung ersieht man deutlich, dass die Entropie bei der Temperaturerhöhung **wächst**. Besonders auffallend ist das in den sogenannten Entropie- oder ST-Diagrammen, welche in der technischen Thermodynamik sehr viel verwendet werden. Da es sich aber in der heutigen Thermodynamik nicht um die Entropie selbst, sondern um die Entropie**änderungen** handelt, nimmt man bei den graphischen Darstellungen den Wert der Entropie bei 0° gleich Null, und betrachtet den Entropiezuwachs von 0° aufwärts ohne Rücksicht auf ihre absolute Grösse, wie das aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Das ist das Bild, durch welches in der technischen Thermodynamik die Erwärmung von einem Kilogramm Wasser unter erhöhtem Drucke dargestellt wird, wobei die spezifische Wärme ungefähr den Wert Eins hat. Der Entropiezuwachs wird also durch die logarithmische Kurve dargestellt.

Wir wollen jetzt etwas eingehender die Eigenschaften dieser Kurve prüfen. Nehmen wir den einfachsten Fall, wo c_v gleich Eins ist, und die Integrationskonstante den Wert Null annimmt. Die Gleichung wird dann lauten:

$$s = \ln T. \tag{8}$$

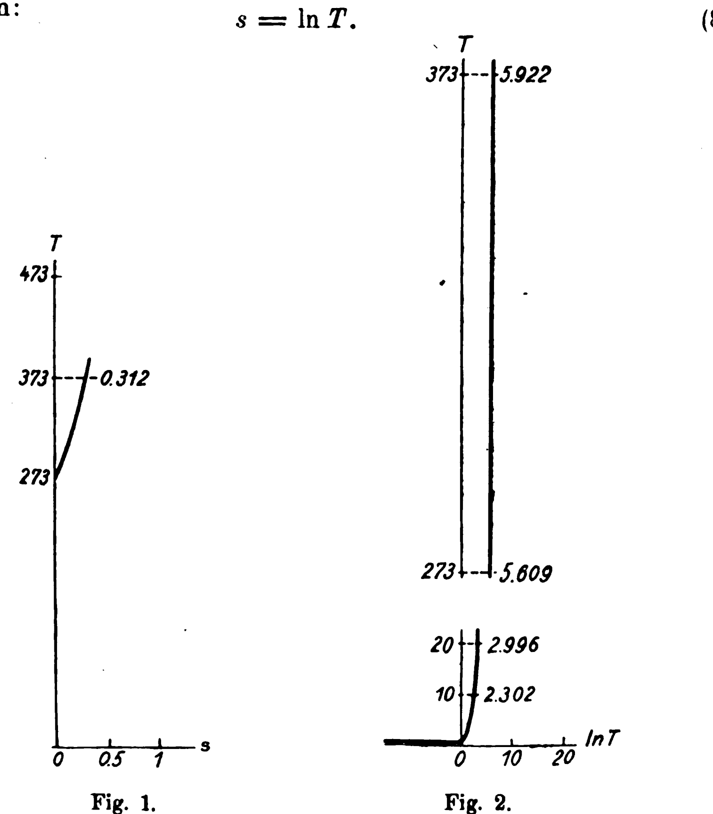


Fig. 1. Fig. 2.

Übertragen wir die Werte für s auf die Abszisse und die Werte für T auf die Ordinate, so bekommen wir vorstehende Fig. 2. Diese Kurve wird uns in richtiger und nicht verzogener Form nur dann erscheinen, wenn die Einheiten auf beiden Achsen gleich gross gewählt werden, dann erst wird uns s das richtige Bild des Logarithmus von T zeigen.

Für $T = 0$ wird $s = -\infty$, für $T = 1$ ist $s = 0$ und für T grösser als 1 wächst s im Anfang schnell, bis die Kurve für höhere T-Werte schon sehr steil steigt, so dass sie kaum von einer Parallele zur Ordinatenachse zu unterscheiden ist. (In der Zeichnung ist ein grosser Teil der Kurve aus Raummangel fortgelassen.)

Uns werden die Eigenschaften dieser Kurve für niedrige Temperaturen momentan nicht interessieren, wir wollen unsere Aufmerksamkeit nur den höheren Temperaturen widmen.

In den logarithmischen Tafeln können wir für jedes T den Wert für s finden, und auch den prozentualen Zuwachs von s für eine Temperaturerhöhung von 1° berechnen. In der Tabelle 1 sind einige solche

Tabelle 1.

t°	T°	$\ln T$	%¹)	α	H_2		N_2, O_2, HCl, CO		H_2O		CO_2, SO_2	
					c_v	%¹)	c_v	%¹)	c_v	%¹)	c_v	%¹)
0	273	5·60947	0·054	0° 12′ 35″	4·75	0·006	4·90	0·006	5·93	0·007	6·80	0·089
100	373	5·92158	0·035	0 9 5	4·78	0·024	4·93	0·024	5·97	0·038	7·43	0·069
300	573	6·35089	0·023	0 6 0	5·02	0·018	5·17	0·017	6·45	0·037	8·53	0·050
500	773	6·65028	0·013	0 4 25	5·20	0·016	5·35	0·010	6·95	0·030	9·43	0·023
1200	1473	7·29500	0·007	0 2 20	5·8	0·014	5·75	0·009	8·6	0·043	11·1	0·004
2000	2273	7·72876		0 1 35	6·5		6·22		12·1		11·5	

Werte gleichzeitig mit den entsprechenden mittleren prozentualen Zuwächsen der c_v-Werte für ein Mol[2]) eingetragen.

Durch die Differentiation der Gleichung (8) können wir auch den Winkel, welchen die Tangente auf jedem Orte der logarithmischen Kurve mit der Ordinatenachse bildet, berechnen. Dieser Winkel (α), welcher sich sehr wenig von Null unterscheidet, ist auch in der Tabelle eingetragen.

[1]) % = mittlerer prozentualer Zuwachs für $\Delta T = 1$. Er wurde nach folgendem Beispiel ausgerechnet:

$$\frac{100\,(5{\cdot}20 - 5{\cdot}02):200}{(5{\cdot}20 + 5{\cdot}02):2} = 0{\cdot}018\ \%$$

[2]) Nernst, Theoret. Chemie, VII. Aufl., 1913, S. 267.

Es entsteht jetzt die Frage, wie wirkt auf den prozentualen Zuwachs von s der Faktor c_v? Versuchen wir, aus der Gleichung:

$$s = c_v \ln T \tag{9}$$

diesen Zuwachs zu berechnen, so werden wir dieselben Zahlen wie bei (8) bekommen. Einen gewissen Einfluss hat der Faktor c_v auf den Winkel α, aber das hat für uns keine weitere Bedeutung.

Auf diesen prozentualen Entropiezuwachs hat aber die Integrationskonstante [Gleichung (7)] einen Einfluss, welchen wir nicht ausser Betracht lassen dürfen. Diese Konstante kann natürlich auf den absoluten Entropiezuwachs keine Wirkung haben, dagegen wird der relative Zuwachs um so kleiner, je grösser diese Integrationskonstante ist.

Wir sehen schon aus den bisherigen Betrachtungen, dass der Entropiezuwachs bei Erwärmung unter konstantem Volumen (Druck) sich ungefähr in denselben Dimensionen, wie der entsprechende Zuwachs der c_v-Werte, bewegt. Bei den graphischen Darstellungen in den Entropiediagrammen scheint uns dieser Zuwachs bedeutend zu sein, weil wir der Übersichtlichkeit wegen die Entropieeinheiten hundert und mehrere hundert Male grösser als die Temperatureinheiten wählen. Dabei ist der absolute Wert der Entropie natürlich nicht in den Diagrammen zur Darstellung gebracht, so dass wir uns daraus keine Vorstellung über die relative Entropieänderung bei Temperaturwechsel bilden können.

Ziehen wir in der Fig. 2 durch den Punkt 5·609 die Ordinatenachse, so bekommen wir die Fig. 1 in unverzogener Form.

Wir dürfen aber nicht vergessen, dass der c_v-Wert nicht konstant ist — er wächst gewöhnlich mit der Temperatur. Es wird somit auch der Entropiezuwachs etwas grösser sein als wenn c_v ganz konstant wäre.

Ohne Integrationskonstante müsste notwendig der Entropiezuwachs grösser sein als der Zuwachs der spezifischen Wärme, da sich hier der Faktor $\ln T$ geltend macht. Durch die Integrationskonstante wird aber der tatsächliche relative Entropiezuwachs verringert, indem die Wirkung des Faktors $\ln T$ teilweise paralisiert wird. Es entsteht also die Frage, ob dieser Einfluss der Integrationskonstante so gross ist, dass die beiden Zuwächse sich parallel ändern, oder mit anderen Worten, ob die Entropie bei allen Temperaturen proportional der spezifischen Wärme verläuft. Um diese Frage zu lösen, wollen wir versuchen für einige Gase auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials die absoluten Werte der Entropien in ihrer Abhängigkeit von

der Temperatur und dem Drucke (Volumen) zu berechnen und die so erhaltenen Werte mit den experimentell beobachteten Werten der Wärmekapazitäten vergleichen.

Das Nernstsche Wärmetheorem gibt uns die Mittel, diese Rechnungen durchzuführen[1]).

Für ein Mol eines homogenen kondensierten Körpers gibt uns die klassische Thermodynamik den bekannten Ausdruck:

$$S = \int \frac{C_p \, dT}{T}, \tag{10}$$

wo C_p die molare spezifische Wärme bei konstantem Drucke bedeutet und die Integration bei konstantem Drucke auszuführen ist.

Die obere Grenze des Integrals ist T, während für die untere Grenze das Nernstsche Theorem den absoluten Nullwert verlangt, so dass die Entropiegleichung jetzt lautet:

$$S = \int_0^T \frac{C_p \, dT}{T}. \tag{11}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass sowohl die Entropie wie auch die C_p bei kondensierten homogenen Stoffen für $T = 0$ verschwinden, diese Werte also mit sinkender Temperatur gegen Null konvergieren.

Betrachten wir jetzt eine Aggregatzustandsänderung, z. B. die Verdampfung einer Flüssigkeit. Für das Gleichgewicht beider Phasen, welche sich gegenseitig berühren, gibt uns die Thermodynamik den folgenden Ausdruck, wo die Dampfphase mit einem Striche bezeichnet ist:

$$U' - U - T(S' - S) + p(V' - V) = 0.$$

Hier ist der Ausdruck $U' - U + p(V' - V)$ gleich der Umwandlungswärme:

$$r = T(S' - S). \tag{12}$$

Für die Entropie eines Moles eines homogenen idealen Gases haben wir den bekannten Ausdruck:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + k, \tag{13}$$

wo k die „chemische Konstante“ ist, welche den absoluten Wert der Entropie bestimmt. Diese Konstante hat nach Nernst einen ganz bestimmten Wert, welcher für alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gases charakteristisch ist.

Für die Berechnung von k eignet sich am besten die Bestimmung der Dampfspannung. Für das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit

[1]) Max Planck, Über neuere thermodynamische Theorien, S. 18.



und ihres Dampfes gibt uns die Gleichung (12) in Verbindung mit (11) und (13) den Ausdruck:

$$r - T\left(C_p' \ln T - R \ln p + k - \int_0^T \frac{C_p\, dT}{T}\right) = 0 \tag{14}$$

oder:

$$\ln p = -\frac{r}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{C_p' - C_p}{T}\, dT + \frac{k}{R}. \tag{15}$$

Setzen wir für $R = 1{\cdot}985$, für $(C_p' - C_p)\, dT = dr$ und gehen wir auf die Briggschen Logarithmen über, so erhalten wir:

$$\log p = -\frac{r}{4{\cdot}571\, T} + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dr}{T} + \mathfrak{C}, \tag{16}$$

wo:

$$\mathfrak{C} = \frac{k}{2{\cdot}3026\, R} = \frac{k}{4{\cdot}571} \tag{17}$$

die sogenannte Dampfdruckkonstante ist.

Nernst hat für viele Gase diese Konstante berechnet[1]). Diese Berechnung ist ziemlich kompliziert, da die Abhängigkeit oder Umwandlungswärme bzw. der spezifischen Wärmen von der Temperatur in Betracht gezogen werden muss. Weiter wird vorausgesetzt, dass für den Dampf die Gesetze der idealen Gase gelten, was nicht ganz den Tatsachen entspricht.

Uns interessiert in erster Linie der numerische Wert der Konstante k und der Konstante a in dem anderen Ausdrucke für die Entropie eines idealen Gases:

$$S = C_v \ln T + R \ln v + a. \tag{18}$$

Setzen wir für $v = RT/p$, so erhalten wir:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + k, \tag{19}$$

wo:

$$k = R \ln R + a \tag{20}$$

ist. Führen wir in die Gleichungen (13) und (18) die Briggschen Logarithmen ein und die Konstanten k und a drücken wir durch die Konstante $\mathfrak{C}$ aus, so erhalten wir:

$$S = 2{\cdot}3026\, C_p \log T - 2{\cdot}3026\, R \log p + 2{\cdot}3026\, R\mathfrak{C}, \tag{13'}$$

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 2{\cdot}3026\, R \log v + 2{\cdot}3026\, R(\mathfrak{C} - \log R). \tag{18'}$$

Diese beiden Ausdrücke für S müssen identisch sein. Wenn wir sie ausgleichen, umwandeln und abkürzen, bekommen wir $pv = RT$.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, VII. Aufl., 1913, S. 742; Schüle, Technische Thermodynamik, II. Bd., II. Aufl., 1914, S. 96; Pollitzer, Die Berechnung der chemischen Affinitäten mit dem Nernstschen Wärmetheorem, 1912, S. 48.

Wir haben aber noch nicht festgestellt, in welchen Einheiten der Druck und das Volumen ausgedrückt werden sollen. Die $\mathfrak{C}$-Werte wurden ausgerechnet für p in Atmosphären, T in absoluten Graden und R in Kalorien. Für ein Mol eines idealen Gases erhalten wir für eine Atmosphäre und 273 abs.

$$v = 1{\cdot}985 \,.\, 273 = 541{\cdot}905.$$

Drücken wir das Volumen in Litern aus, so bekommen wir:

$$v = \frac{541{\cdot}905}{22{\cdot}412} = 24{\cdot}179\, v_l, \tag{21}$$

wo uns v_l die Anzahl der Liter bedeutet. Das ist nichts anderes als Umrechnung der Literatmosphären in Kalorien. Setzen wir den Wert (21) in (18′), so bekommen wir:

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + 4{\cdot}571 \log 24{\cdot}179 + 4{\cdot}571\,(\mathfrak{C} - \log R),$$

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + 4{\cdot}571\, \mathfrak{C} + 4{\cdot}963\,. \tag{18''}$$

Setzen wir in der Gleichung (13′):

$$4{\cdot}571\, \mathfrak{C} = \mathfrak{P} \tag{22}$$

und in der Gleichung (18″):

$$4{\cdot}571\, \mathfrak{C} + 4{\cdot}963 = \mathfrak{B}, \tag{23}$$

so bekommen wir die Endformen der Entropiegleichungen für Gase in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und dem Drucke, sowie von der Temperatur und dem Volumen:

$$\boldsymbol{S = 2{\cdot}3026\, C_p^T \log T - 4{\cdot}571 \log p_{at} + \mathfrak{p}}, \tag{I}$$

$$\boldsymbol{S = 2{\cdot}3026\, C_v^T \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + \mathfrak{v}}, \tag{II}$$

wo C_p^T und C_v^T die spezifischen Wärmen bei der Temperatur T bedeuten.

Tabelle 2.

Gas	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{P} = 4{\cdot}571\,\mathfrak{C}$	$\mathfrak{B} = 4{\cdot}96 + \mathfrak{P}$
H_2	1·6	7·31	12·27
N_2	2·6	11·88	16·84
O_2	2·8	12·80	17·76
Cl_2	3·1	14·17	19·13
CO	3·5	16 00	20·96
NO	3·5	16·00	20·96
H_2O	3·6	16·46	21·42
CO_2	3·2	14·63	19·59
NH_3	3·3	15·08	20·04
HCl	3·0	13·71	18·67
SO_2	3·3	15·08	20·04

In der Tabelle 2 sind einige 𝔈-Werte nach **Nernst**, nebst den Werten für 𝔓 und 𝔅, welche nach den obigen Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen.

Ich betone wiederholt, dass die Gleichungen (I) und (II) nicht ganz den faktischen Zuständen entsprechen können, da sie in sich „ideale" Elemente bergen. Wir haben schon erwähnt, dass der 𝔈-Wert nur ein annähernder ist, da wir für den Dampf über der Flüssigkeit das ideale Gasgesetz voraussetzten.

Auf Grund dieses Gesetzes wurden auch die Entropiegleichungen abgeleitet. Ausserdem haben wir den Ausdruck $C_p = R + C_v$ eingeführt, der nur für ideale Gase gültig ist. Nicht „ideal" sind nur die C_p^T und C_v^T in ihren Abhängigkeiten von der Temperatur.

In der Tabelle 3 sind die C_v-Werte nach den Messungen von **Nernst** und die S-Werte, welche nach unseren Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen. Für jede Temperatur ist auch der Proportionalitätsfaktor S/C_v ausgerechnet. Wenn wir einerseits in Betracht ziehen, dass die experimentelle Bestimmung der C_v-Werte mit Versuchsfehlern behaftet ist, und andererseits, dass die Gleichungen (I) und (II) nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, glaube ich mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass dieser Faktor eine **konstante** Zahl ist, und dass demnach **die Entropie proportional der Wärmekapazität (spez. Wärme)** ist.

Die Gase O_2, N_2, HCl, CO haben identische C_v-Werte für alle Temperaturen. Damit aber ihre Entropien in demselben Verhältnis zu den C_v-Werten bleiben, müssten auch die 𝔈-Werte für diese Gase gleich sein. Das ist zwar nicht der Fall, aber die Differenzen für 𝔈 (bzw. für 𝔓 und 𝔅) sind so klein, dass sie die S-Werte verhältnismässig wenig beeinflussen. Die S-Werte, welche für O_2 auf Grund ihrer Konstante 𝔈 berechnet sind, sind somit mit kleinen Abweichungen auch für N_2, HCl und CO gültig. Dieselben Überlegungen gelten noch genauer für CO_2 und SO_2.

Wir möchten jetzt auf ein anderes Beispiel übergehen, bei welchem wir die relative Entropieänderung durch Volumänderung untersuchen wollen. Nehmen wir einen Liter (= 1·2917 g) Luft bei 0° und einer Atmosphäre. Die absolute Grösse der Entropie beträgt unter diesen Bedingungen nach Gleichung (II)[1]:

$$S_1 = 2{\cdot}26\,.$$

[1]) Der Wert der Konstante 𝔓 für die Luft wurde aus den entsprechenden Werten für O und N (𝔓 = 12·07, 𝔅 = 12·07 + 4·96 = 17·03) berechnet, während die C_v-Werte für N und O die gleichen sind.



Tabelle 3.

T	H_2			O_2 (N_2, HCl, CO)			CO_2 (SO_2)		
	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v
273	4·75	45·08	9·5	4·90	51·42	10·5	6·80	63·90	9·4
373	4·78	46·73	9·8	4·93	53·12	10·8	7·43	69·76	9·4
573	5·02	50·31	10·0	5·17	56·76	11·0	8·53	79·93	9·4
773	5·20	53·02	10·2	5·35	59·51	11·1	9·43	88·47	9·4
1473	5·8	60·77	10·5	5·75	65·88	11·5	11·1	106·73	9·6
2273	6·5	68·67	10·6	6·22	72·00	11·6	11·5	114·64	9·9

T	H_2O			Cl_2			NH_3		
	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v
273	5·93	60·85	10·3	5·85	58·11	9·9	6·62	63·56	9·6
373	5·97	62·94	10·5	5·88	60·12	10·2	6·82	66·60	9·7
573	6·45	68·55	10·6	6.12	64·16	10·5	7·41	73·27	9·9
773	6·95	73·82	10·6	6·30	67·19	10·7	8·52	81·86	9·6
1473	8·6	90·32	10·5	5·94	68·63	11·6	—	—	—
2273	12·1	121·00	10·0	6·38	74·61	11·7	—	—	—

Lassen wir diese Luftmenge sich auf das doppelte Volumen ohne Arbeitsleistung ausdehnen, so wird der Druck auf die Hälfte fallen, die Temperatur[1]) wird um 0·138° sinken, während die Entropie in diesem Zustande:

$$S_2 = 2{\cdot}32$$

betragen wird.

Die Entropie hat in diesem Falle um 2·7 % zugenommen.

Aus dieser einfachen Rechnung können wir schliessen, dass bei dem Joule-Thomsonschen Versuche die relative Entropiezunahme äusserst klein ist. Hätten wir ein Instrument zur Bestimmung der jeweiligen absoluten Grösse der Entropie, wie wir z. B. mittels Thermometers die Temperatur messen, könnten wir diese Entropiezunahme vielleicht gar nicht beobachten, ebenso wie wir kaum eine Temperaturabnahme bei dem beschriebenen Versuche bemerken könnten. Ich weiss nicht, ob wir unter diesen Verhältnissen den beschriebenen Versuch nicht dadurch charakterisieren möchten, indem wir sagten, dass in „idealem" Falle sowohl die Temperatur, wie auch die Entropie konstant bleiben. Aber das steht ja doch in krassem Widerspruch mit den Grundprinzipien der Thermodynamik! Wie können wir eine solche Auffassung

[1]) Insofern diese Temperaturerniedrigung nicht experimentell beobachtet werden könnte, kann sie nach der Joule-Thomsonschen Formel berechnet werden, wie das hier auch geschehen ist.

mit der typischen Irreversibilität dieses Vorganges in Einklang bringen? Planck[1]) sagt ja: „Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass in der Natur für jedes Körpersystem eine Grösse existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversiblen Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversiblen Prozessen). Diese Grösse heisst nach Clausius die Entropie des Systems." Weiter sagt Planck[2]): „dass es für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Mass gibt, als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie". Aus der tatsächlichen relativen Entropiezunahme in unserem Beispiele könnten wir kaum auf eine besondere Stabilität des Systems schliessen. Es ist aber etwas anderes, was sich hier bedeutend vermehrt hat. Das ist das Volumen, welches um 100 % zugenommen hat. Die Volumzunahme ist in erster Linie die, welche die Irreversibilität des Prozesses bedingt hat. Es scheint somit, dass für die Nichtumkehrbarkeit der Prozesse nicht die Zunahme der Entropie allein, sondern die eines umfassenderen Begriffes notwendig ist.

Nehmen wir zwei isolierte Konduktoren. Der eine sei mit Elektrizität geladen, der andere ungeladen. Setzen wir beide in leitende Verbindung, so haben wir einen irreversiblen Vorgang. Was hat sich hier vergrössert? Die Wärme und somit auch die Entropie kommen hier nicht in Betracht.

Von einem ganz anderen Charakter ist die Entropiezunahme, welche durch die Wärmeleitung entsteht. Verteilt sich eine gewisse Wärmemenge von einer bestimmten Masse auf eine doppelt so grosse Masse gleichartiger Materie, so wird sich augenscheinlich auch die Entropie dieser Wärmemenge verdoppeln, d. h. die Entropiezunahme wird rund 100 % ausmachen.

Aus diesen Beispielen sehen wir, dass wir auch bei der Entropie ganz analog der Wärmekapazität zwei Änderungsarten unterscheiden können — eine auffallende und eine unbedeutende.

Nehmen wir uns die Entropiegleichungen für n g eines Gases vor Augen:

$$\Sigma = n\,(c_p \ln T - R/m \ln p + \text{const.}), \tag{24}$$

$$\Sigma = n\,(c_v \ln T + R/m \ln v + \text{const.}), \tag{25}$$

so sehen wir, dass wir diese beiden Gleichungen ganz allgemein schreiben können:

---

[1]) Thermodynamik, VII. Aufl., S. 86.

[2]) Loc. cit. 102.

$$\Sigma = n \,.\, F(T, p), \tag{24'}$$

$$\Sigma = n \,.\, \Phi(T, v), \tag{25'}$$

wobei F und φ für verschiedene Stoffe verschiedene Werte haben.

Bezugnehmend auf unsere obigen Betrachtungen über die Entropieänderungen finden wir sofort die Analogie mit den Gleichungen (4) und (5). Während in beiden Gleichungen der Faktor n unbeschränkt veränderlich ist, sind F und Φ in sehr geringem Masse durch T, p und v beeinflussbar.

Wir können auch weiter gehen und von einer spezifischen und molaren Entropie, sowie von Entropie im allgemeinen reden.

Der	spezifischen	Wärme	c	würde	die spezifische Entropie	s	entsprechen
„	molaren	„	C	„	„ molare „	S	„
„	Wärmekapazität		K	„	„ Entropie im allgem.	Σ	„

Wir sehen aus diesen wenigen Beispielen, wie uns diese Betrachtungen über die relative Entropieänderung zu ganz besonderen Anschauungen führen.

Ich gedenke demnächst über weitere Folgerungen hier noch zu berichten.

K. u. k. Epidemiespital in Vinkovci (Slavonien).
15. Dez. 1916.

Untersuchungen über Fluidität. I.

Von

C. Drucker.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 16.)

Alle chemisch-physikalischen Eigenschaften der Stoffe — speziell der flüssigen und gasförmigen, von denen zunächst allein die Rede sein wird — lassen sich in zwei Gruppen zerlegen, die als statische und als dynamische bezeichnet werden können. Zur ersten Gruppe rechnen wir alle diejenigen, welche sich messen lassen, ohne dass während der Messung eine Änderung, also eine Energieumwandlung, stattfindet; dahin gehören z. B. Dampfdruck, Oberflächenspannung, Dichte und thermische Ausdehnbarkeit, Kompressibilität. Dagegen kann man alle diejenigen als dynamische Eigenschaften zusammenfassen, die nur gemessen werden können, wenn während der Messung ein Energiestrom durch das Objekt geht; und dazu rechnen wir die Leitfähigkeiten und Durchlässigkeiten für Wärme, Elektrizität und Licht, sowie die Fluidität[1]) und vielleicht optische Durchlässigkeit. Diese Trennung ist darum wichtig, weil prinzipiell die Möglichkeit besteht, dass ein während der Messung das Objekt durchsetzender Energiestrom irgendeine Veränderung in diesem hervorruft, und es demzufolge nicht vollkommen identisch zu sein braucht mit dem, an welchem eine der statischen Eigenschaften gemessen worden ist. In den meisten Fällen pflegt man stillschweigend anzunehmen, dass eine solche Veränderung nicht eintritt oder wenigstens nicht merkbar ist; so z. B. bei optischen Messungen. Deutlicher als bei diesen wird es bei Fluiditätsbestimmungen empfunden, dass eine solche Komplikation eintreten kann, sobald man einen Vorgang und nicht einen Zustand untersucht[2]).

Es muss nun auffallen, dass dieser prinzipielle Unterschied in den quantitativen Gesetzen der dynamischen Eigenschaften meist kaum er-

---

[1]) Über die Wahl der Fluidität statt der Viskosität vgl. Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 367 (1911), sowie die Abhandlungen Binghams.

[2]) Schon der Unterschied der langsamen und der turbulenten Reibung weist deutlich auf den dynamischen Charakter hin.

kennbar ist, und dass also die Ordnung der Stoffe bezüglich einer solchen oft der für eine rein statische Eigenschaft gefundenen sehr ähnlich ist. Ein gutes Beispiel hierfür bietet die weitreichende Symbasie von Dichte und Lichtbrechungsvermögen, die in den das Refraktionsäquivalent betreffenden Formeln zum Ausdruck kommt. Was die Fluidität, mit der wir uns nun näher beschäftigen wollen, betrifft, so ist schon lange bekannt, dass die bei ihr gefundenen Regelmässigkeiten denen mancher bekannter charakteristischer Eigenschaften statischer Art sehr nahe verwandt sind. So konnte vor einiger Zeit der Zusammenhang der Fluidität mit der Kompressibilität betont und qualitativ erklärt werden[1]; bezüglich der Oberflächenspannung und Reibung genüge der Hinweis auf die oft erörterte Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität[2]. Besonders gut bekannt ist die Analogie der Fluidität mit dem Dampfdrucke bezüglich des Temperatureinflusses, die gewöhnlich durch den Satz ausgedrückt wird, dass beide logarithmisch mit der Temperatur steigen.

Die Fluidität ist bekanntlich recht genau messbar, und da sie weit stärkeren Einfluss der chemischen Konstitution erkennen lässt, als viele statische Eigenschaften, so ist viel experimentelles Material für Gase und besonders für Flüssigkeiten gesammelt worden, und es fehlt auch nicht an Versuchen zu quantitativer theoretischer Verknüpfung mit anderen Eigenschaften und zu theoretischer Behandlung des Reibungsvorganges flüssiger und gasförmiger Stoffe im allgemeinen. Erfolge sind bisher nur bei Gasen erzielt worden, weil diese auch bezüglich der Reibung einfacheres Verhalten zeigen als Flüssigkeiten, aber auch hier nur dann, wenn die Gase hinreichend genau den Grenzgesetzen folgen und deshalb die einfachen Ansätze der Gaskinetik, die ja nichts weiter sind als Übertragungen der linearen Gasgrenzgesetze in lineare Annahmen über Molekularbewegungen, den Tatsachen genügen können. Schon bei der gaskinetischen Behandlung des Temperatureinflusses auf die Gasreibung ist bekanntlich eine unzweifelhafte Abweichung des Ergebnisses festgestellt worden, und die bekannteste bisher aufgestellte kinetische Formel, welche diesen Temperatureinfluss nahezu richtig zur Geltung bringt, die von Sutherland, stützt sich auf eine Grundvorstellung, welche der stofflichen Verschiedenheit Rechnung trägt, also einen neuen Koeffizienten liefert, der, wie die ihm innerlich eng verwandte Attraktionskonstante a der van der Waalsschen Gasgleichung, eine chemische Bedeutung hat.

[1] Vgl. Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 378.

[2] Vgl. z. B. Freundlich, Kapillarchemie.



I. Reibung von Gasen.

Wir wollen uns nun zunächst mit diesem Falle der Gasreibung, speziell mit der Deutung der Anomalie der von den kinetischen Formeln geforderten Verhältnisse beschäftigen und dazu zunächst eine bereits früher angedeutete[1]), von der Molekularkinetik unabhängige Vorstellung des Reibungsvorganges entwickeln, die sich an die rein hydrodynamische Ableitung der Poiseuilleschen Reibungsformel anschliesst und sowohl auf Gase wie auf Flüssigkeiten anwendbar ist.

Diese hydrodynamische Betrachtung geht bekanntlich von der Annahme der Verschiebung - paralleler Lagen des reibenden Fluidums aus, um dann den Reibungskoeffizienten als eine Kraft zu bestimmen, welche sich dieser Verschiebung widersetzt. Hierbei wird vorausgesetzt — was ausser bei sehr hoch verdünnten Gasen ohne Diskussion als zutreffend anerkannt werden darf —, dass die Verschiebung des Fluidums an seiner Grenzfläche gegen die Wand der Reibungsröhre oder den sonst gewählten festen Hilfskörper, also die Gleitung, nicht merklich ist, weil die Flüssigkeit dort zu fest haftet; und ferner werden diese Schichten, deren Geschwindigkeit von der Rohrachse gegen die Wand hin abnimmt, als starre Körper betrachtet. Diese Annahme scheint mir nun nicht ganz zulässig zu sein, vielmehr glaube ich, dass man der Tatsache der Volumabhängigkeit aller Fluida vom Drucke Rechnung tragen sollte. Bei der Reibungsströmung haben wir es allerdings nicht mit Druck, sondern mit Zug zu tun, indessen ist es nicht nur a priori einleuchtend, sondern auch experimentell nachgewiesen, dass der Koeffizient der Dehnung mit dem der Kompressibilität, abgesehen vom Vorzeichen, identisch ist[2]). Demzufolge nehmen wir wie schon früher[3]) an, dass jede Schicht der strömenden Flüssigkeit eine Längsdehnung erfahre.

Eine solche Dehnung bedeutet Volumzunahme jeder der betrachteten Schichten, also Aufwendung einer Volumarbeit, die so lange im System bleibt, als der Reibungsvorgang dauert, und sodann beim Aufhören des Reibungsvorganges zurückgewonnen wird, und die natürlich in der partiellen Überwindung von Affinitäten oder, wie man gewöhnlich sagt, von Molekularkräften besteht.

Der Betrag dieser Arbeit wird von Strömungsgeschwindigkeit und Kompressibilität abhängen und demzufolge längs des Röhrenradius ein

[1]) Vgl. Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 378ff.

[2]) Vgl. darüber Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 724 (1909).

[3]) Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 367 (1911).



Gefälle zeigen. Wir können zurzeit noch nichts über die Grösse dieses Gefälles aussagen und wissen nicht, ob es als linear betrachtet werden darf, sondern können nur vermuten, dass dies nicht der Fall sein wird. Aber wir dürfen annehmen, dass die Frage entschieden sein wird, sobald man über die Struktur der Kapillarschicht, speziell das Dichtegefälle, Bestimmtes weiss, und dass dort, wo das Dichtegefälle seinen grössten Wert hat, nämlich am äusseren Rande des strömenden Zylinders, ein wesentlicher Teil dieser Arbeit geleistet wird. Jedenfalls macht diese Betrachtung deutlich, dass für die Reibungserscheinung die Struktur der Kapillarschicht eine wichtige Rolle spielt, und dass wir von der Berücksichtigung dieses Umstandes, d. h. von der Berücksichtigung der Adsorption, neue Aufklärung erwarten dürfen.

Um an einem Beispiele zu zeigen, in welcher Weise dieser Einfluss der Adsorption zur Geltung kommen kann, wollen wir die Reibung von Gasgemischen betrachten.

Es ist bekannt, dass fast in allen Fällen, welche bis jetzt untersucht sind, der Reibungskoeffizient (und auch der Fluiditätskoeffizient, wie sich leicht zeigen lässt) keine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses ist, ja dass sogar Maximalpunkte in den Kurven auftreten. Dies ist z. B. der Fall bei dem Gemisch so nahe idealer Gase wie Argon und Helium. Es ist nun auf Grund der kinetischen Überlegungen nicht einzusehen, wodurch dies Verhalten verursacht sein könnte, selbst dann nicht, wenn man etwa die van der Waalsschen „Attraktionskonstanten" a der Einzelgase mit berücksichtigen wollte. Denn man würde noch eine gegenseitige Attraktion (van der Waals' a_{12}) hinzunehmen müssen, und das ist bei Argon und Helium schwer anderweit zu begründen, da beide inerte Stoffe sind. Wenn wir hingegen die Adsorption berücksichtigen, so ergibt sich, dass eine solche Abweichung von der Linearität eintreten muss. Um das zu beweisen, wollen wir die Adsorptionsverhältnisse der bis jetzt auf Reibung im Gemisch untersuchten Gase betrachten; das sind Argon, Helium, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und Äthylen.

Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die Reibung in Glasröhren bestimmt, die Adsorption an Glas aber einigermassen zuverlässig noch nicht gemessen worden ist[1]); indessen weiss man, dass der allgemeine Charakter der Adsorption, speziell die Reihenfolge der Stoffe bezüglich der Stärke der Adsorption, vom festen Adsorbens nur wenig beeinflusst

[1]) Versuche dieser Art, die Herr Ryschkiewicz unter meiner Leitung ausführen wollte, sind durch die bei Kriegsausbruch erfolgte Fortweisung des Herrn R. von der Universität leider vorläufig verhindert worden.

wird, und wir dürfen deshalb annehmen, dass die mit Kohle als Adsorbens vorgenommenen Messungen ein vorläufig genügend genaues Bild der Sachlage geben.

Aus den sehr sorgfältigen Messungen von Titoff[1]) und Homfray[2]) geht hervor, dass die Adsorption sehr schwach ist bei Helium, stärker bei Argon und Wasserstoff, noch stärker bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und Äthylen. Wenn nun die Koeffizienten der Adsorption, besonders die das Konzentrationsgefälle der Schicht bestimmenden Exponenten der bekannten Adsorptionsformel:

$$a = kp^n \tag{1}$$

von Stoff zu Stoff verschieden sind, so wird die Schicht bei Änderung des Mischungsverhältnisses ihre relative Zusammensetzung nicht in gleicher Weise ändern wie die strömende Gasmasse, und wenn von dieser Zusammensetzung und Struktur der Schicht — wie wir angenommen haben — ihr für die Reibung bestimmendes mechanisches Verhalten abhängt, so kann der Reibungskoeffizient nicht linear mit dem Mischungsverhältnisse der strömenden Gasmasse variieren. Man kann sogar noch weiter gehen und ungefähr voraussagen, wie der Verlauf sein muss. Denn obwohl die Adsorption von Gasgemischen noch kaum untersucht worden ist, müssen wir annehmen, dass der stärker adsorbierbare Stoff aus dem Gemische nicht nur stärker als der andere adsorbiert werden wird, sondern sogar noch über das Verhältnis der Einzeladsorption hinaus verstärkt[3]).

Demnach muss also die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht von der Seite des stärker adsorbierbaren Stoffs her sich zunächst nur langsam ändern, später aber rasch auf den dem anderen Stoffe entsprechenden Wert absinken. Wird nun die Reibung durch diese Schicht bestimmt, so muss ihre Kurve analog verlaufen, d. h. erst langsam, dann schnell von der des stärker adsorbierbaren Gases in die des anderen übergehen. Wir schliessen also betreffs der folgenden Kombinationen:

$$N_2—H_2, \quad O_2—H_2, \quad CO_2—H_2, \quad Ar—He,$$

dass die Reibung erst wenig von der der Komponenten N_2, O_2, CO_2, Ar verschieden ist, dann aber sich rasch der von H_2 bzw. He nähert; und die nach der Literatur[4]) gezeichneten Diagramme 1 bis 4 bestätigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 641 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 129, 687 (1910).

[3]) Vgl. dazu Freundlich, Kapillarchemie.

[4]) Nach Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen. Auch C. Thomsen, Ann. d. Phys. [4] 36, 815 (1911).

in der Tat diesen Schluss durchweg, besonders gut das Diagramm 3 (CO_2—H_2). Auch Äthylen-Wasserstoff und Ammoniak-Wasserstoff (Diagramm 5) scheinen unseren Schluss zu bekräftigen. Wir sind auch in der Lage, die Gegenprobe zu machen, und zwar an der Kombination

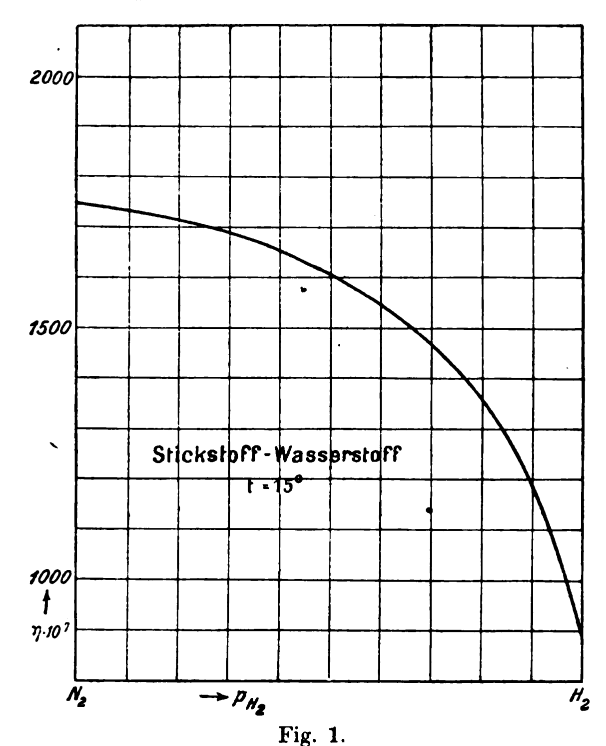


Fig. 1.

O_2—N_2. Diese beiden Gase verhalten sich nämlich, soweit die bis jetzt vorliegenden Versuche reichen, bezüglich der Adsorbierbarkeit nahezu gleich[1]). Die relative Zusammensetzung der Adsorptionsschicht des Gemisches wird also dem Mischungsverhältnis nahezu parallel gehen, und

[1]) Nach Joulin [Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 398 (1881)] verhalten sich die von einer bestimmten Kohlenmenge bei 0° adsorbierten Mengen wie folgt:

Druck	O_2	N_2	H_2
125	—	5·3	—
123	7·1	—	—
486	—	28·4	—
477	37·4	—	—
421	—	—	6·9

O_2 und N_2 stehen einander also ziemlich nahe. Vgl. auch Bergter, Ann. d. Phys. (1915).

es muss demnach fast lineares Verhalten der Mischungskurve der Reibung erwartet werden. Dass auch dies zutrifft, zeigt uns das Diagramm 6.

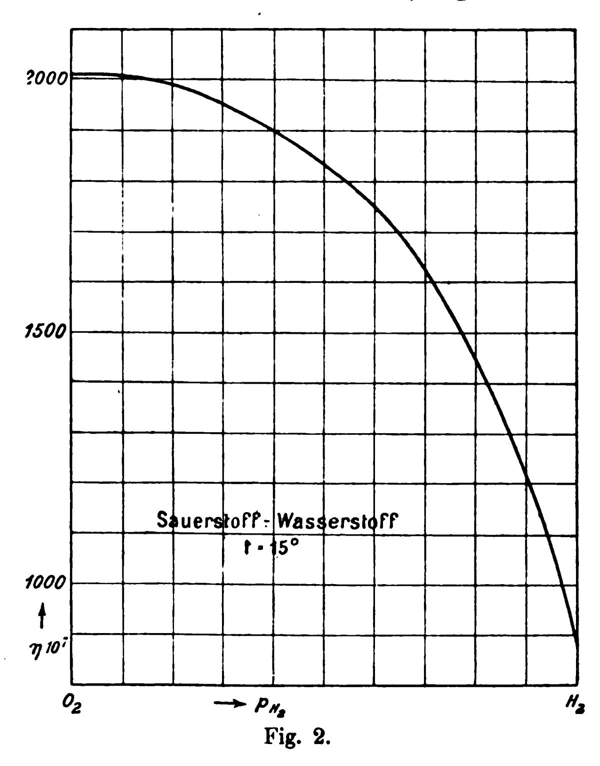


Fig. 2.

Man hätte auf Grund **kinetischer** Hilfshypothesen wohl kaum dieses Verhalten erklären können, da jedenfalls Sauerstoff und Stick-

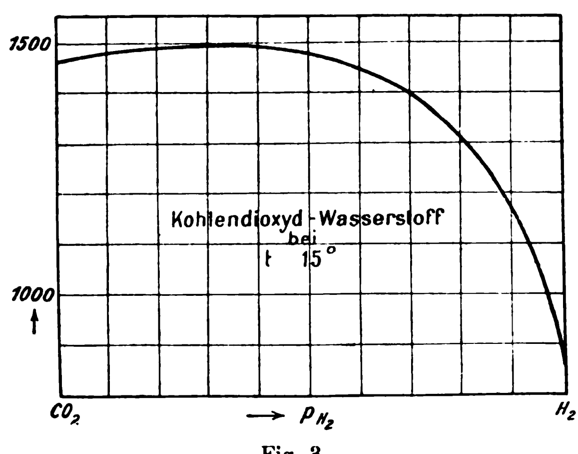


Fig. 3.

stoff viel weniger ideale Gase sind als Argon und Helium, also grössere Korrekturen dieser Art verlangen sollten[1]).

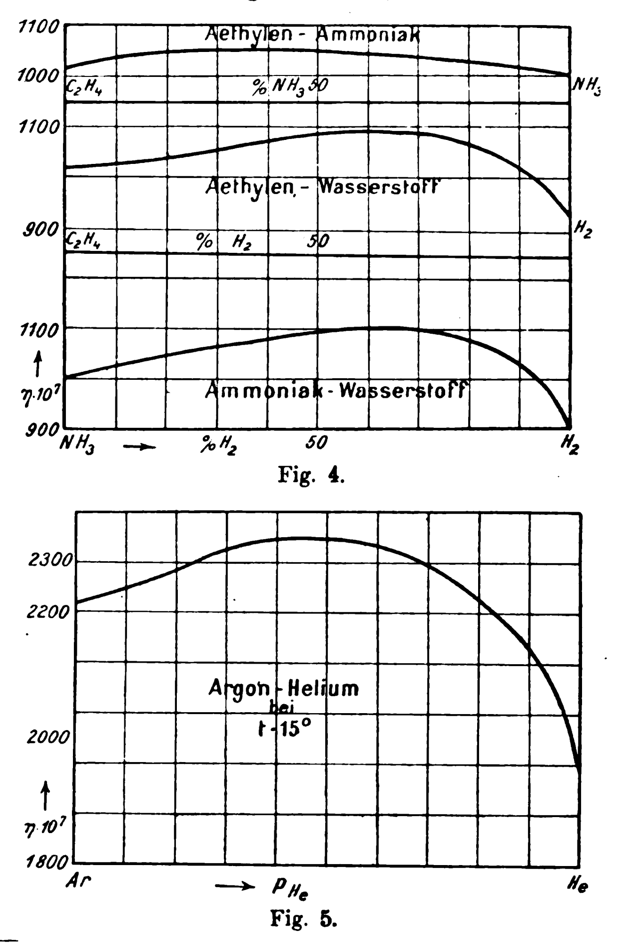


Fig. 4.

Fig. 5.

[1]) Für die Berechnung der Reibung von Gasgemischen hat sich von den bisher aufgestellten Formeln praktisch besonders gut die von Thiesen [Verh. d. d. Phys. Ges. 8, 236 (1906)] abgeleitete bewährt. Sie lautet:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{a_{21}}{a_{22}} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2}}$$

und enthält ausser den Reibungskoeffizienten (η, η_1, η_2) und den Partialvolumen (φ_1, φ_2) der Gase vier neue Koeffizienten a_{12}, a_{11}, a_{21}, a_{22}, die, wie die Formel zeigt, in zwei Quotienten zusammengezogen werden können. Diese Grössen a haben die Dimension einer Masse dividiert durch die Reibung, also die der molaren Fluidität. Man hat sie bisher nicht trennen können. Die Formel wird linear, wenn $a_{12} = a_{11}$ und $a_{21} = a_{22}$, d. h. wenn die molaren Fluiditäten der Komponenten

Weniger schlagend, aber immer noch deutlich zeigt sich der enge Zusammenhang der Reibung mit der Adsorption bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit. Ohne jetzt darauf näher einzugehen[1]),

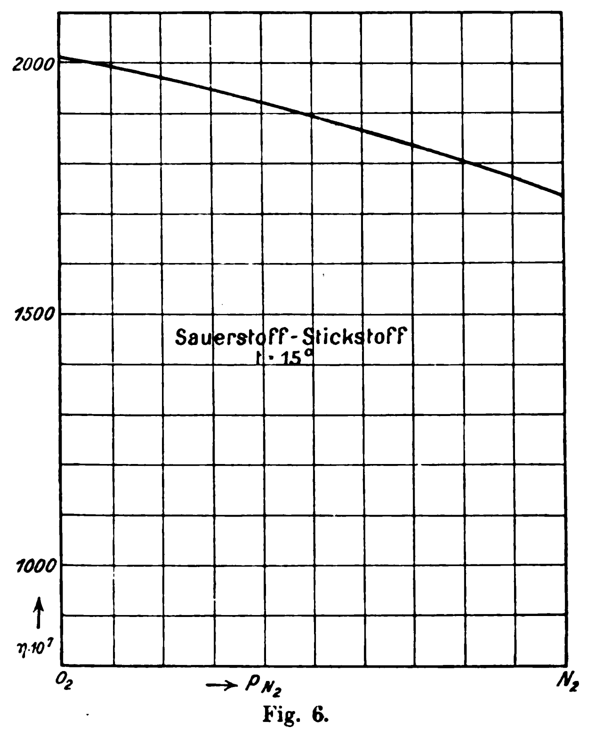


Fig. 6.

wollen wir nur auf Grund der oben zitierten Untersuchungen die Diagramme 7 bis 10 zeichnen, in welchen diese beiden Abhängigkeiten zusammen dargestellt sind[2]), und aus denen wir entnehmen können, dass die beiden Kurven einander recht ähnlich sind, besonders bei Nr. 7 und 8.

nicht vom Mischungsverhältnis abhängen, und hat insofern Ähnlichkeit mit der vor einigen Jahren von Drucker u. Kassel (loc. cit.) für Flüssigkeiten benutzten. Sie involviert die Annahme einer gegenseitigen Beeinflussung der Reibung der Komponenten und ist deshalb imstande, einen nicht linearen Verlauf der Mischungskurve auszudrücken, z. B. das Auftreten des Maximums bei Argon-Helium. Wie aber schon betont wurde, ist es nicht leicht, einzusehen, wie zwei so ideale und reaktionsunfähige Gase einander kinetisch, d. h. chemisch beeinflussen sollten. Wenn man der Thiesenschen Formel wegen ihrer praktischen Brauchbarkeit auch einen theoretischen Inhalt geben will, so wird man ihre neuen Koeffizienten wohl in Beziehung zu der Verschiedenheit der Adsorbierbarkeit setzen müssen.

[1]) Spezielle theoretische Ansätze gedenke ich später zu veröffentlichen.

[2]) a bedeutet wie oben (S. 291) die adsorbierte Menge.

Auch die Tatsache, dass das inerte Edelgas Argon ein weniger ideales Gas ist als Wasserstoff, und dass es stärker und nicht wie

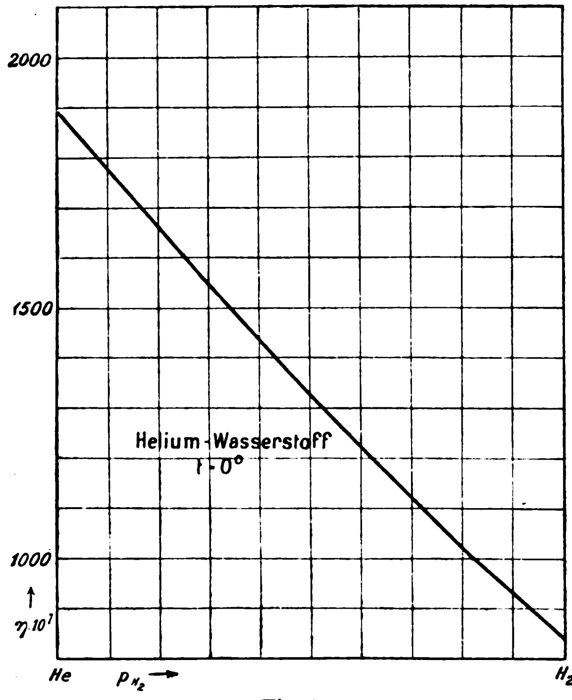


Fig. 7.

dieser proportional der Temperatur adsorbiert wird, spiegelt sich deutlich in dem Verhalten der Reibung beider Gase in Abhängigkeit von

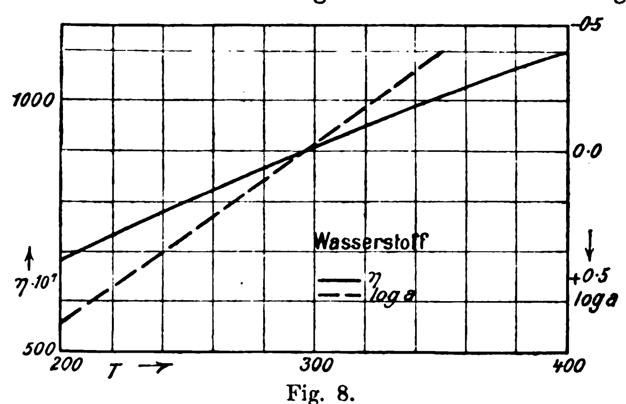


Fig. 8.

der Temperatur wider, und in Übereinstimmung damit steht, dass die Reibungs-Mischungskurve von Helium-Wasserstoff viel weniger von der Linearität abweicht als die von Helium-Argon.

Man darf deshalb wohl voraus vermuten, dass die Adsorptionstemperaturkurve des Neons praktisch linear sein wird, weil seine Rei-

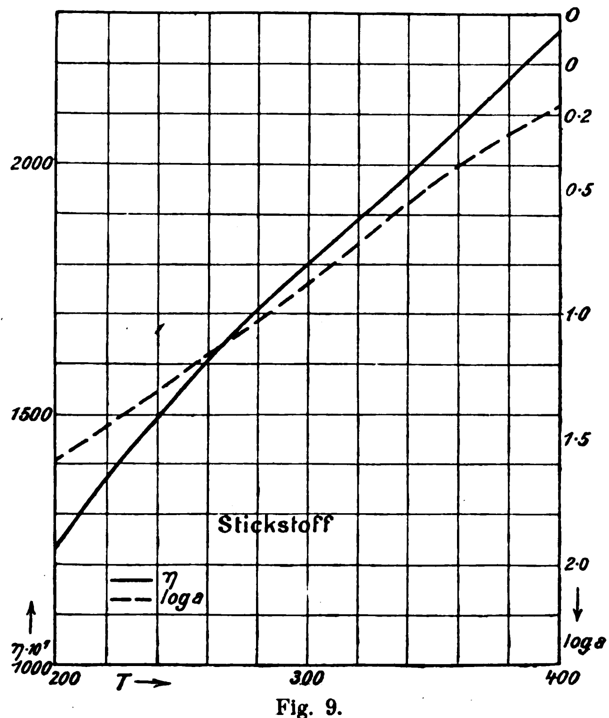


Fig. 9.

bung linear von der Temperatur abhängt, wie denn auch die Adsorptionsdruckkurve in der Tat praktisch linear verläuft[1]). Vgl. Fig. 12.

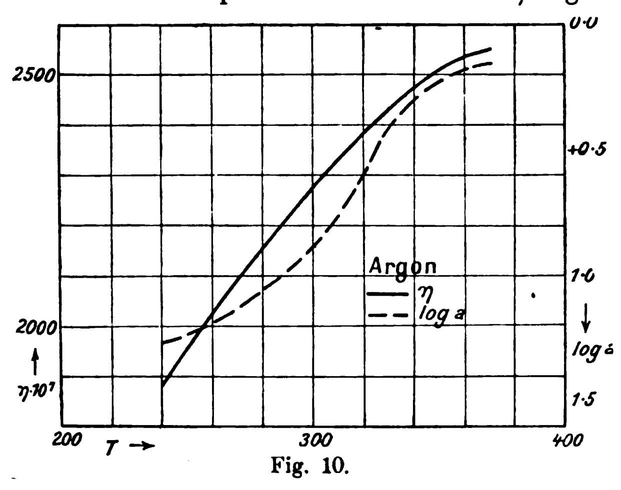


Fig. 10.

[1]) Vgl. Claude, Compt. rend. 158, 861 (1914).

Die qualitative Bestätigung der Annahme, dass die Adsorption eine wesentliche Rolle bei der Reibung spielt, dürfte demnach für Gase erbracht sein, und es handelt sich nunmehr um die Übertragung

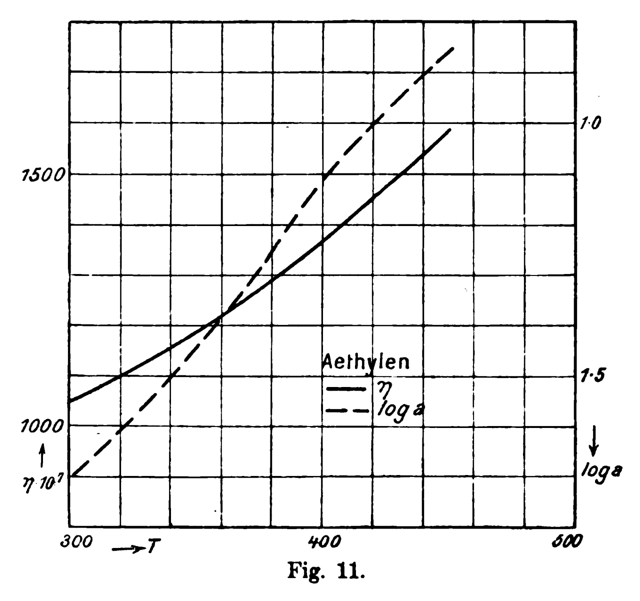


Fig. 11.

auf Flüssigkeiten. Hier ist es vorläufig nur möglich, eine indirekte Prüfung vorzunehmen, weil die Struktur der Adsorptionsschicht für

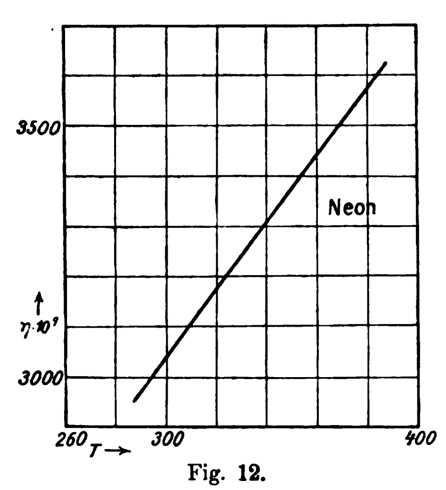


Fig. 12.

eine reine Flüssigkeit noch weniger aufgeklärt ist als für ein Gas. Eine solche indirekte Prüfung ist nun im Prinzip möglich, wenn man die Vorstellung von der Dehnung der Adsorptionsschicht verknüpft

mit der schon früher[1]) entwickelten Annahme der Komplexitätsgleichgewichte, weil sich dann eine Beziehung zu anderen Eigenschaften gewinnen lässt.

II. Reibung und Dampfdruck.

Diese schon mehrfach erwähnte Vorstellung besteht darin, dass ein flüssiger Stoff als ein Gemisch von vielen Polymeren aufgefasst wird, deren relative Mengen durch Gleichgewichtsbeziehungen geregelt sind und zu dem Dampfdrucke des Stoffes in der Beziehung stehen, dass jeder einzelnen Komplexstufe ein bestimmter, ihrer Konzentration proportionaler Partialdruck entspricht, und dass die Summe dieser Partialdrucke den Dampfdruck ergibt[2]).

Wenn die Dampfdrucke der Polymeren gegen den des Monomeren stark zurücktreten, d. h. der Dampf das einfache Molargewicht zeigt, so ist der Totaldruck ein Maß für die Konzentration des monomeren Teils, und man darf dann eine durch irgendwelche Mittel, wie Temperaturänderung, Kompression oder Auflösung eines Zusatzstoffes, bewirkte Änderung des Totaldampfdruckes als Ausdruck der Konzentrationsänderung des monomeren Teiles und damit der Gleichgewichtsverschiebung der Komplexe in der Flüssigkeit auffassen.

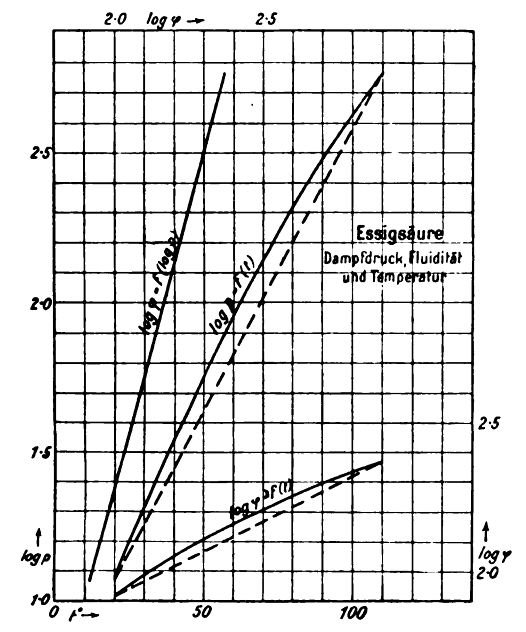
Eine solche Veränderung der Gleichgewichtskonzentrationen wird nun bei der Reibungsmessung eintreten, wenn entsprechend unserer früheren Annahme die Reibungserscheinung mit der Dehnung der Schichten, speziell der Adsorptionsschicht, verknüpft ist. Dann ist zu schliessen, dass die Reibung mit dem Dampfdrucke in enger Beziehung stehen muss; und darum sind Untersuchungen begonnen worden, die diesen Zusammenhang zunächst experimentell klarlegen sollen.

Eine dieser Untersuchungen betraf die Abhängigkeit der Reibung vom Drucke, da diese in Beziehung zu der bekanntlich thermodynamisch leicht berechenbaren Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Drucke gestellt werden sollte. Sie hat leider im Jahre 1914 abgebrochen werden müssen, da Herr Althausen, der sie übernommen hatte, als russischer Staatsangehöriger von der Universität Leipzig verwiesen wurde. Eine weitere Untersuchung, die Herr Prof. Guzmán zwecks Feststellung des Temperaturverlaufs der Reibung bei tiefen Temperaturen durchgeführt hat, bedarf noch einiger Ergänzungen und wird veröffentlicht werden, sobald diese vorgenommen sind.

---

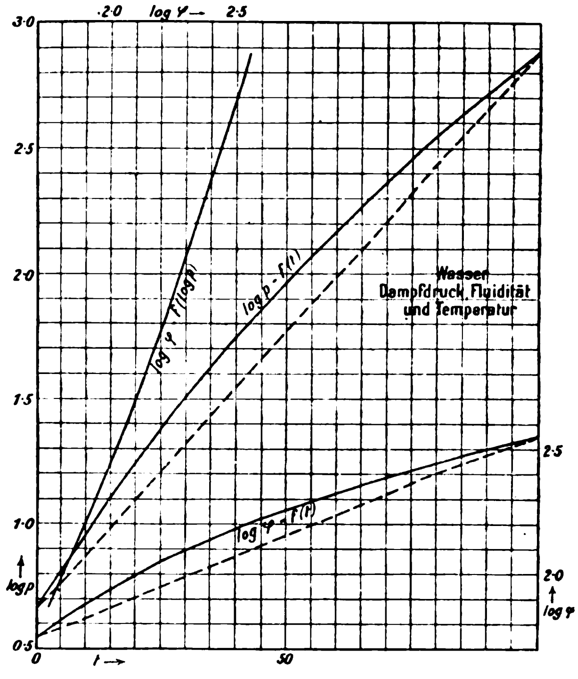
[1]) Vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 615 (1909).
[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 615 (1909).





2·0
log φ →
2·5
2·5
2·0
1·5
1·0
↑ log p
log φ = f(log p)
log p = f(t)
log φ = f(t)
Essigsäure
Dampfdruck, Fluidität und Temperatur
2·5
↑ log φ
2·0
0
t° →
50
100

Fig. 13.



2·0
log φ →
2·5
3·0
2·5
2·0
1·5
1·0
0·5
↑ log p
log φ = f(log p)
log p = f(t)
log φ = f(t)
Wasser
Dampfdruck, Fluidität und Temperatur
2·5
2·0
↑ log φ
0
t →
50

Fig. 14.

Vorläufig können wir aber das Material der Literatur über Temperaturabhängigkeit von Reibung und Dampfdruck verwerten.

Es ist schon lange bekannt, dass der Temperaturverlauf der Fluidität und der des Dampfdruckes in mittleren Temperaturgebieten einander ähnlich sind; und man pflegt gewöhnlich zu sagen, dass beide Eigenschaften logarithmisch von der Temperatur abhängen. Dies trifft freilich nur näherungsweise in nicht sehr grossen Temperaturintervallen zu, aber es ist von Interesse, festzustellen, wie weit die Ähnlichkeit der Kurven geht.

Während nun die Logarithmen von Dampfdruck und Fluidität mit der Temperatur durchaus nicht linear ansteigen — was ja wenigstens für den Dampfdruck allgemein bekannt ist —, ergibt sich, dass die beiden Logarithmen einander häufig fast streng proportional verlaufen, dass aber überhaupt die Beziehung beider zueinander dem linearen Verlaufe wesentlich näher kommt als die Abhängigkeit des einen wie des anderen von der Temperatur. Als Beispiele mögen hier die Kurven für Essigsäure und für Wasser dienen, die in Fig. 13 und 14 dargestellt sind. Man sieht, dass bei Essigsäure $\log\varphi$ und $\log p$ praktisch linear zueinander verlaufen, bei Wasser aber diese Linie zwar nicht mehr gerade, aber doch merklich flacher ist als die beiden Temperaturkurven.

Die Berechnung von weiterem Materiale mittels der hiernach aufzustellenden Formel:

$$\log\varphi = \varrho + \mu \log p \qquad (2)$$

ist an einigen Stoffen durchgeführt worden, für die die nötigen Zahlen vorliegen[1]).

***n*-Pentan.**

T	$\log p$	$\log\varphi$	$\log\varphi_{ber}$
273	1·2630	2·5385	2·5385
283	1·4499	2·5810	2·5809
293	1·6235	2·6207	2·6205
303	1·7860	2·6576	2·6579

$\varrho = 2{\cdot}2509 \quad \mu = 0{\cdot}2277$

***n*-Hexan.**

T	$\log p$	$\log\varphi$	$\log\varphi_{ber}$
273	1·658	2·396	2·394
283	1·875	2·443	2·442
293	2·079	2·487	2·488
303	2·268	2·528	2·530
313	2·442	2·567	2·569
323	2·603	2·605	2·605
333	2·753	2·640	2·638

$\varrho = 2{\cdot}024 \quad \mu = 0{\cdot}223$

[1]) Wo nichts anderes bemerkt ist, sind die Zahlen den Messungen von Thorpe u. Rodger und von Young entnommen. (Vgl. Landolt-Börnstein-Roth. IV. Aufl. 1912.)

n-Heptan.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·059	2·281	2·275
283	1·312	2·332	2·329
293	1·550	2·381	2·381
303	1·766	2·426	2·428
313	1·964	2·467	2·472
323	2·149	2·508	2·512
333	2·320	2·547	2·548
343	2·480	2·582	2·583
353	2·630	2·617	2·616
363	2·770	2·650	2·647

$\varrho = 2{\cdot}045 \quad \mu = 0{\cdot}217$

n-Oktan.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	0·468	2·151	2·146
283	0·750	2·211	2·208
293	1·019	2·266	2·266
303	1·265	2·316	2·320
313	1·489	2·364	2·368
323	1·693	2·408	2·413
333	1·890	2·450	2·455
343	2·072	2·489	2·495
353	2·243	2·527	2·532
363	2·404	2·564	2·567
373	2·549	2·599	2·599
383	2·683	2·632	2·628
393	2·811	2·665	2·656

$\varrho = 2{\cdot}045 \quad \mu = 0{\cdot}217$

Methylformiat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	2·290	2·361	2·362
283	2·491	2·408	2·407
293	2·678	2·450	2·449
303	2·850	2·488	2·488

$\varrho = 1{\cdot}849 \quad \mu = 0{\cdot}224$

Äthylformiat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·860	2·292	2·293
283	2·081	2·343	2·343
293	2·284	2·389	2·390
303	2·474	2·433	2·433
313	2·650	2·474	2·474
323	2·813	2·512	2·511

$\varrho = 1{\cdot}868 \quad \mu = 0{\cdot}228$

Propylformiat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·330	2·173	2·171
283	1·578	2·230	2·230
293	1·806	2·283	2·284
303	2·018	2·333	2·334
313	2·214	2·380	2·381
323	2·397	2·423	2·425
333	2·562	2·464	2·464
343	2·719	2·502	2·501
353	2·866	2·540	2·537

$\varrho = 1{\cdot}854 \quad \mu = 0{\cdot}238$

Methylacetat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·793	2·315	2·314
283	2·021	2·365	2·365
293	2·230	2·411	2·412
303	2·425	2·454	2·455
313	2·603	2·495	2·495
323	2·770	2·533	2·533

$\varrho = 1{\cdot}912 \quad \mu = 0{\cdot}224$

Äthylacetat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·386	2·235	2·233
283	1·630	2·291	2·289
293	1·862	2·342	2·342
303	2·075	2·390	2·392
313	2·270	2·436	2·437
323	2·451	2·477	2·478
333	2·619	2·516	2·516
343	2·776	2·555	2·552

$\varrho = 1{\cdot}915 \quad \mu = 0{\cdot}229$

Propylacetat.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	0·869	2·112	2·111
283	1·143	2·174	2·175
293	1·400	2·233	2·234
303	1·630	1·287	2·287
313	1·850	2·337	2·338
323	2·050	2·383	2·384
333	2·235	2·427	2·426
343	2·410	2·468	2·467
353	2·572	2·507	2·504
363	2·720	2·546	2·538
373	2·860	2·587	2·570

$\varrho = 1{\cdot}912 \quad \mu = 0{\cdot}230$

Äthylpropionat.

T	log p	log φ	log φ_ber
273	0·919	2·157	2·155
283	1·182	2·216	2·214
293	1·443	2·270	2·271
303	1·679	2·321	2·323
313	1·892	2·368	2·371
323	2·090	2·413	2·415
333	2·274	2·454	2·456
343	2·447	2·494	2·494
353	2·606	2·532	2·530
363	2·756	2·568	2·563

$\varrho = 1·951 \quad \mu = 0·222$

Methylpropionat.

T	log p	log φ	log φ_ber
273	1·340	2·232	2·230
283	1·589	2·286	2·287
293	1·821	2·338	2·337
303	2·033	2·383	2·384
313	2·229	2·426	2·428
323	2·409	2·467	2·468
333	2·580	2·506	2·506
343	2·739	2·544	2·541

$\varrho = 1·935 \quad \mu = 0·220$

Methylisobutyrat.

T	log p	log φ	log φ_ber
273	1·085	2·170	2·164
283	1·350	2·228	2·225
293	1·590	2·282	2·281
303	1·816	2·331	2·334
313	2·020	2·378	2·380
323	2·210	2·426	2·425
333	2·387	2·463	2·465
343	2·551	2·502	2·504
353	2·703	2·540	2·539
363	2·849	2·577	2·574

$\varrho = 1·912 \quad \mu = 0·232$

Methylbutyrat.

T	log p	log φ	log φ_ber
273	0·863	2·118	2·117
283	1·140	2·180	2·180
293	1·390	2·237	2·238
303	1·623	2·290	2·291
313	1·840	2·339	2·341
323	2·040	2·384	2·387
333	2·224	2·427	2·430
343	2·399	2·467	2·470
353	2·558	2·506	2·506
363	2·705	2·543	2·540
373	2·846	2·577	2·573

$\varrho = 1·918 \quad \mu = 0·230$

Äthyläther.

T	log p	log φ	log φ_ber
273	2·267	2·530	2·528
283	2·465	2·572	2·574
293	2·646	2·611	2·614
303	2·812	2·652	2·650

$\varrho = 2·024 \quad \mu = 0·223$

Methyljodid.

T	log p[1])	log φ	log φ_ber
273	2·150	2·218	2·218
283	2·343	2·261	2·260
293	2·521	2·301	2·301
303	2·685	2·337	2·337

$\varrho = 1·738 \quad \mu = 0·223$

Äthyljodid.

T	log p[2])	log φ	log φ_ber
273	2·219	2·139	2·138
283	2·411	2·185	2·185
293	2·588	2·227	2·228
303	2·752	2·268	2·267

$\varrho = 1·602 \quad \mu = 0·242$

Propylbromid.

T	log p[3])	log φ	log φ_ber
273	1·620	2·187	2·187
283	1·839	2·235	2·235
293	2·045	2·281	2·282
303	2·232	2·824	2·324

$\varrho = 1·324 \quad \mu = 0·224$

[1]) Nach Rex (vgl. Landolt-Börnstein-Roth).
[2]) Regnault.
[3]) Rex, loc. cit.

Isopropylbromid.

T	$\log p$ [1]	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·840	2·215	2·214
283	2·043	2·264	2·263
293	2·244	2·311	2·312
303	2·422	2·354	2·354

$\varrho = 1{\cdot}773 \quad \mu = 0{\cdot}244$

Tetrachlorkohlenstoff.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·520	1·869	1·875
283	1·746	1·944	1·946
293	1·952	2·011	2·009
303	2·145	2·071	2·070
313	2·323	2·128	2·126
323	2·490	2·180	2·179
333	2·643	2·227	2·226
343	2·788	2·272	2·272

$\varrho = 1{\cdot}400 \quad \mu = 0{\cdot}312$

Chloroform.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·789	2·151	2·150
283	1·998	2·199	2·197
293	2·197	2·243	2·242
303	2·385	2·285	2·285
313	2·564	2·324	2·326
323	2·728	2·361	2·363
333	2·878	2·398	2·397

$\varrho = 1{\cdot}743 \quad \mu = 0{\cdot}227$

Äthylenbromid.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
283	0·808	1·691	1·719 (!)
293	1·024	1·764	1·784 (!)
303	1·236	1·832	1·835
313	1·440	1·891	1·891
323	1·634	1·947	1·944
333	1·818	1·997	1·993
343	1·993	2·044	2·041
353	2·159	2·088	2·086
363	2·315	2·129	2·129
373	2·463	2·168	2·170
383	2·603	2·206	2·209
393	2·736	2·241	2·241
403	2·861	2·275	2·277

$\varrho = 1{\cdot}500 \quad \mu = 0{\cdot}271$

Methylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·471	2·088	2·087
283	1·738	2·161	2·159
293	1·982	2·225	2·225
303	2·204	2·284	2·286
313	2·416	2·341	2·343
323	2·609	2·395	2·396
333	2·796	2·447	2·446

$\varrho = 1{\cdot}688 \quad \mu = 0{\cdot}271$

Äthylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·097	1·752	1·745
283	1·376	1·838	1·838
293	1·644	1·923	1·925
303	1·892	2·003	2·008
313	2·125	2·080	2·084
323	2·342	2·154	2·157
333	2·544	2·225	2·223
343	2·733	2·293	2·283

$\varrho = 1{\cdot}383 \quad \mu = 0{\cdot}330$

Propylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·537	1·411	1·409
283	0·861	1·535	1·534
293	1·161	1·647	1·649
303	1·441	1·750	1·758
313	1·701	1·852	1·858
323	1·941	1·947	1·951
333	2·167	2·035	2·031
343	2·378	2·119	2·118
353	2·575	2·199	2·195
363	2·759	2·275	2·266

$\varrho = 1{\cdot}201 \quad \mu = 0{\cdot}387$

***n*-Butylalkohol.**

T	$\log p$ [2]	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
303	0·967	1·645	1·634
313	1·263	1·749	1·748
323	1·527	1·851	1·855
333	1·777	1·944	1·948
343	2·010	2·032	2·038
353	2·213	2·116	2·119
363	2·412	2·195	2·195
373	2·588	2·268	2·266
383	2·760	2·337	2·333

$\varrho = 1{\cdot}261 \quad \mu = 0{\cdot}390$

[1]) Rex, loc. cit.

[2]) Kahlbaum (vgl. Landolt-Börnstein-Roth).

Essigsäure.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
293	1·070	1·913	1·915
303	1·314	1·983	1·981
318	1·541	2·044	2·042
323	1·753	2·099	2·099
333	1·949	2·152	2·152
343	2·134	2·200	2·201
353	2·306	2·247	2·249
363	2·468	2·291	2·293
373	2·620	2·333	2·333
383	2·764	2·372	2·378

$\varrho = 1{\cdot}627 \quad \mu = 0{\cdot}269$

***n*-Buttersäure.**

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
323	0·716	2·011	2·005
333	0·978	2·067	2·064
343	1·212	2·119	2·116
353	1·440	2·168	2·169
363	1·648	2·215	2·216
373	1·864	2·259	2·265
383	2·042	2·301	2·306
393	2·216	2·341	2·344
403	2·383	2·381	2·383
413	2·539	2·419	2·418
423	2·689	2·454	2·452
433	2·830	2·491	2·485

$\varrho = 1{\cdot}842 \quad \mu = 0{\cdot}227$

Aceton.

T	$\log p$[1])	$\log \varphi$[2])	$\log \varphi_{ber}$
323	2·793	2·592	2·593
313	2·623	2·556	2·558
303	2·449	2·520	2·522
293	2·255	2·480	2·480
283	2·053	2·439	2·438
273	1·833	2·397	2·395
263	1·595	2·347	2·344
253	1·341	2·295	2·291
243	1·047	2·233	2·230
233	0·714	2·167	2·161
223	0·361	2·093	2·087
213	0·977 — 1	2·007	2·007
203	0·563 — 1	1·915	1·921
193	0·030 — 1	1·807	1·810

$\varrho = 2{\cdot}012 \quad \mu = 0{\cdot}208$

Benzol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·424	2·043	2·047
283	1·654	2·117	2·116
293	1·874	2·185	2·182
303	2·073	2·246	2·243
313	2·255	2·302	2·297
323	2·430	2·353	2·350
333	2·590	2·400	2·397
343	2·739	2·445	2·441
353	2·877	2·474	2·482

$\varrho = 1{\cdot}620 \quad \mu = 0{\cdot}300$

Nitrobenzol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
[323	0·023 — 1	1·935	1·924]
333	0·314	2·010	2·011
343	0·620	2·076	2·080
353	0·877	2·142	2·139
363	1·106	2·190	2·189
373	1·320	2·238	2·236

$\varrho = 1{\cdot}941 \quad \mu = 0{\cdot}223$

Toluol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·834	2·112	2·109
283	1·095	2·173	2·170
293	1·350	2·229	2·229
303	1·567	2·280	2·280
313	1·770	2·327	2·327
323	1·963	2·371	2·372
333	2·144	2·412	2·415
343	2·309	2·451	2·453

[1]) Interpoliert nach den Messungen von Regnault (L. B. R.) und Drucker, Jiméno u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 513 (1915).

[2]) Oberhalb $T = 273$ nach Thorpe u. Rodger. — Von $T = 253$ abwärts den bereits erwähnten, noch nicht veröffentlichten Messungen entnommen, die Herr Prof. Guzmán vor einigen Jahren gemeinsam mit mir angestellt hat. Zwischen 273 und 253 interpoliert.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
353	2·464	2·488	2·490
363	2·607	2·524	2·522
373	2·741	2·556	2·555
383	2·876	2·587	2·585

$\varrho = 1{\cdot}915$ $\mu = 0{\cdot}233$

Brom.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
273	1·810[1])	1·899	1·898
283	2·040	1·952	1·952
293	2·240	1·988	1·999
303	2·424	2·040	2·043
313	2·588	2·081	2·082
323	2·746	2·119	2·119

$\varrho = 1{\cdot}471$ $\mu = 0{\cdot}236$

Chlorwasserstoff [2]).

T	log p	log φ	log φ_{ber}
163	2·140	2·254	2·254
168	2·292	2·272	2·273
173	2·431	2·290	2·290
178	2·560	2·307	2·308
183	2·693	2·324	2·324
188	2·828	2·341	2·342
193	2·952	2·357	2·357

$\varrho = 1{\cdot}982$ $\mu = 0{\cdot}127$

Quecksilber.

T	log p	log φ	log φ_{ber}
353	0·964—2	1·888	1·891
373	0·432—1	1·913	1·911
393	0·853—1	1·934	1·941
413	0·247	1·952	1·945
433	0·604	1·968	1·960
453	0·925	1·982	1·974
473	1·226	1·993	1·987
493	1·500	2·002	1·998
513	1·752	2·009	2·009
533	1·985	2·016	2·018
553	2·198	2·024	2·028
573	2·396	2·030	2·035
593	2·579	2·038	2·043
613	2·748	2·046	2·050

$\varrho = 1{\cdot}935$ $\mu = 0{\cdot}042$

Wasser.

T	log p	log φ [3])	log φ_{ber}
273	0·661	1·746	—
283	0·955	1·885	1·870
293	1·245	1·997	1·989
303	1·518	2·096	2·093
313	1·744	2·183	2·179
323	1·967	2·259	—
333	2·175	2·324	2·330
343	2·369	2·390	2·394
353	2·552	2·447	2·449
363	2·721	2·503	2·500
373	2·881	2·548	—

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Formel (2) in recht weitem Umfange zutrifft[4]). Doch gilt sie sicher nicht streng, und es

---

[1]) Extrapoliert.

[2]) Mc Intosh, Steele u. Archibald, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 129 (1906).

[3]) In diesem Falle wurde anstatt der linearen die erweiterte Formel:

$$\log \varphi = 1{\cdot}443 + \left(0{\cdot}1816 + \frac{75{\cdot}20}{T}\right) \log p$$

benutzt.

[4]) Um eine Vorstellung von der Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen Formel und Messungsergebnis zu erhalten, erinnere man sich, dass 0·004 Einheiten des dekadischen Logarithmus rund 1 % des Numerus entsprechen.

ist anzunehmen, dass sie nur die vereinfachte Form einer Beziehung von weitreichender Gültigkeit darstellt, die vermutlich die Gestalt:

$$\log \varphi = a + \log [f(p)] \quad \text{oder} \quad \varphi = a'.f(p) \tag{3}$$

haben wird. Denn entsprechend unserer schon mehrfach erwähnten Vorstellung von der komplexen Konstitution aller flüssigen Stoffe sollte die Beziehung der Fluidität zu den Konzentrationen der einzelnen Komplexe — wie dies schon früher dargelegt worden ist[1]) — die Gestalt haben:

$$\varphi . d = \varphi_1 d_1 + \varphi_2 d_2 + \cdots, \tag{4}$$

wo φ_1, φ_2 usw. und d_1, d_2 usw. die Partialwerte von Fluidität und Dichte der einzelnen Komplexe sind. Diese Partialdichten stehen an Stelle der Partialkonzentrationen, gemäss der Formel:

$$\Sigma c = c_1 + c_2 \ldots, \tag{5}$$

welche die Summe dieser Konzentrationen, d. h. die molare Gesamtkonzentration der Flüssigkeit ausdrückt[2]). Diese Partialkonzentrationen sind den Partialdampfdrucken proportional zu setzen, und wir erhalten dann:

$$\Sigma c = k_1 p_1 + k_2 p_2 \cdots = k_1 p_1 + k_2 . k_2 p_1^2 + k_3 . k_3 p_1^3 \ldots \tag{6}$$

Ist nun die Fluidität gleich der Summe der Partialwerte nach Formel (4), so wird:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= A(\varphi_1 k_1 p_1 + \varphi_2 k_2 p_2 \ldots) \\ &= A_1 [\varphi_1 k_1 p_1 + (\varphi_2 k_2 k_2) p_1^2 + (\varphi_3 k_3 k_3) p_1^3 \ldots], \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und es wird in vielen Fällen, wie die Beispiele zeigen, nahezu richtig sein, an Stelle des Klammerausdrucks den Durchschnittswert $\varphi'.p^\mu$ zu setzen.

Der Exponent μ hat übrigens ein gewisses Interesse. Er liegt im allgemeinen um 0·2 herum[3]), würde also, wenn es sich um eine einheitliche, nicht aus verschiedenen Komplexen bestehende Flüssigkeit

---

[1]) Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 376 (1910). — φd ist nichts anderes als der reziproke Wert der Zeit des Auslaufs aus Kapillaren. Helmholtz hat die Grösse $\frac{1}{t} = \varphi d$ in der Reibungstheorie benutzt.

[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 615 (1909).

[3]) Da es sich zunächst nur um einen rohen Mittelwert handelt, wollen wir es uns versagen, Vergleichungen der Werte von μ (und auch von ϱ) anzustellen, zu denen die gefundenen Zahlen aufzufordern scheinen. Nebenbei sei übrigens erwähnt, dass schon eine leichte Erweiterung der Formel (2), z. B.:

$$\log \varphi = \varrho + \mu \log p + \vartheta (\log p)^2 \quad \text{oder} \quad \log \varphi = \varrho + (\mu + r T^{-2/3}) \log p$$

empirisch merklich weiter reicht.

handelte, auf etwa vier- bis fünffach polymere Substanz deuten — vorausgesetzt, dass der Dampf monomer ist. Nun kommen in Konstitutionshypothesen, die auf statische Eigenschaften begründet sind[1]), häufig gleichbedeutende Zahlenkoeffizienten vor, die etwa zwischen vier und sieben liegen. Ohne darauf einzugehen, ob und inwieweit diese Hypothesen für zulässig oder zweckmässig zu gelten haben, darf man doch daraus schliessen, dass die analoge Behandlung statischer Eigenschaften auf quantitativ ähnliche Grössenbeziehungen führt wie hier die Verwertung der Fluidität. Dies ist wieder ein Zeichen dafür, dass — wie eingangs bemerkt wurde — der dynamische Charakter der Fluidität oft nur sekundären Einfluss auf ihre konstitutiven Beziehungen hat.

III. Fluidität von flüssigen Gemischen.

Die soeben wieder erwähnte Formel (4):

$$\varphi d = \varphi_1 d_1 + \varphi_2 d_2 \ldots$$

hatte sich bereits früher[2]) als der zurzeit beststimmende Ausdruck der Fluidität von Gemischen erwiesen. Es ist ihr jedoch von anderen Autoren keine Beachtung geschenkt worden, und wie es scheint, hat niemand sie erwähnt. Dagegen haben später Dolezalek und Schulze[3]) auf Grund einer der unsrigen nahe verwandten Anschauung von der Konstitution flüssiger Stoffe eine andere Formel aufgestellt, in der ein neuer Koeffizient der Reibung für eine binäre Verbindung eingeführt wird, der sich — da sie mit der Reibung und nicht mit der Fluidität rechnen — als die Wurzel des Produktes der Komponentenviskositäten darstellt:

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2}\,.$$

Diese Formel wird an den Gemischen von Chloroform mit Äther geprüft, indem die anderweit berechneten Molenbrüche der Komponenten und der angenommenen Verbindung benutzt werden.

Die von Dolezalek eingeführte Annahme, dass die Komponenten praktisch im monomeren Zustande vorhanden sind und nur eine Verbindung im Molarverhältnis 1 : 1 bilden, ist sicher viel enger als die unsere, und ich halte es auch nicht für wahrscheinlich, dass man mit ihr auskommen wird. Da sie aber vorläufig die Reibungskurven ziem-

---

[1]) z. B. die jetzt ziemlich vergessenen, auch etwas willkürlichen Berechnungen von de Heen.

[2]) Drucker u. Kassel, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 73 (1913). Die Formel ist bezüglich der Konzentration quadratisch, wie die von Drucker [Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 679 (1905)] seinerzeit für die Oberflächenspannung aufgestellte.

lich gut zu berechnen erlaubt, so sei doch darauf hingewiesen, dass die lineare Formel von Drucker und Kassel [Gleichung (8)] den Tatsachen selbst unter der Annahme von Dolezaleks Molenbrüchen mindestens ebenso gut gerecht wird.

Nach dieser Formel ergibt sich die Fluidität des binären Gemisches zu:

$$\varphi = \frac{\varphi_1 d_1 n_1 + \varphi_2 d_2 n_2 + \varphi_3 d_3 n_3}{d}, \qquad (8)$$

wenn d die Dichte des Gemisches, d_1, d_2, d_3 die der Einzelkomponenten und der Verbindung, n_1, n_2, n_3 die zugehörigen wahren Molenbrüche bedeuten. Für Äther-Chloroform bei 20° ist nun $\varphi_1 = 177{\cdot}1$ (Chloroform), $\varphi_2 = 426{\cdot}0$ (Äther), $d_1 = 1{\cdot}4846$, $d_2 = 0{\cdot}71305$, $d_3 = 1{\cdot}081$ (Verbindung, berechnet von Dolezalek und Schulze). Hiernach erhalten wir für φ_3 die Zahlen der folgenden Tabelle, wo q_c der analytische Molenbruch des Chloroforms ist und die Werte ν_1, ν_2, ν_3 nach Dolezalek und Schulze angenommen sind.

Äther-Chloroform [1].

q_c	φ	d	φ_3	$(\varphi d)_{ber.}$	$(\varphi d)_{gef.}$	Δ	Δ'
0·1	373·0	0·7776	132	290·8	290·0	+ 0·1 %	— 1·1 %
0·2	328·0	0·8449	142	276·9	277·0	— 0·1 „	— 1·6 „
0·3	286·5	0·9153	149	260·3	262·3	— 0·8 „	— 2·3 „
0·4	253·0	0·9890	146	249·0	250·3	— 0·5 „	— 1·2 „
0·5	228·6	1·0647	151	239·9	243·4	— 1·4 „	— 0·9 „
0·6	210·4	1·1423	149	238·2	240·5	— 1·4 „	0·0 „
0·7	196·4	1·2232	148	241·6	240·4	+ 0·5 „	+ 1·4 „
0·8	186·0	1·3073	114	248·2	243·2	+ 2·0 „	+ 2·1 „
0·9	177·3	1·3948	47	255·4	247·4	+ 3·2 „	+ 1·1 „

φ_3 ist nahezu konstant, abgesehen von den Werten am Chloroformende, wo nach Dolezaleks Annahme die Berechnung wegen

[1] Ist q_c der analytische Molenbruch von Chloroform, so lauten die Zahlen der wahren Molenbrüche für Chloroform (ν_1), Äther (ν_2) und Verbindung (ν_3) entsprechend der untenstehenden Tabelle.

q_c	ν_1	ν_2	ν_3
0·1	0·0296	0·892	0·0782
0·2	0·0710	0·768	0·1613
0·3	0·1304	0·627	0·242
0·4	0·216	0·478	0·306
0·5	0·334	0·334	0·331
0·6	0·478	0·216	0·306
0·7	0·627	0·1304	0·292
0·8	0·768	0·0710	0·1613
0·9	0·892	0·0296	0·0782

komplexen Zustandes des Chloroforms nicht mehr genau richtig sein kann. Benutzen wir den Mittelwert $\varphi_3 = 142$, so berechnen sich die beigefügten Werte für $\varphi . d$, deren Differenz gegen die gefundenen Werte in der folgenden Kolumne Δ verzeichnet sind. Unter Δ' führen wir die entsprechenden relativen Abweichungen der von Dolezalek und Schulze berechneten Viskositäten von den gefundenen an. Man kann wohl nicht behaupten, dass diese geringer seien, als unsere Formel sie ergibt.

Ein zweites System, Aceton-Chloroform, erlaubt eine weitere Prüfung. Hier sind allerdings die Temperaturen für die Fluidität und das Gleichgewicht im Gemisch nicht ganz dieselben. Die Gleichgewichte hat Dolezalek unter der Annahme einer Verbindung im Verhältnis 1:1 aus den Dampfdruckmessungen von Zawidzki[1]) für $t = 39{\cdot}2^0$ berechnet, während die Fluiditäten von Faust[2]) bei 35^0 gemessen sind. Ausserdem sind die Dichten etwas unsicher, da Faust nur die Gemische von 50 Molarprozenten, und zwar für die Temperaturen -10^0, 0^0, $+25^0$, $+50^0$ angibt, deren Werte auf einer Kurve dritten Grades liegen. Wir müssen also mittels dieser Kurve die Dichte für $t = 35^0$ interpolieren und mit dieser Zahl und den Einzelwerten für die Komponenten nochmals eine Interpolationskurve ziehen. Bezeichnen wir wie oben die Fluiditäten von Chloroform, Äther und der Verbindung mit φ_1, φ_2, φ_3, die Dichten mit d_1, d_2, d_3, die wahren Molenbrüche mit n_1, n_2, n_3 (nach Dolezalek), die gemessenen Werte der Gemische mit φ und d, so ist wieder:

$$\varphi . d = \varphi_1 d_1 n_1 + \varphi_2 d_2 n_2 + \varphi_3 d_3 n_3,$$

und wir können das Produkt $\varphi_3 d_3$ berechnen. Tut man dies, immer unter Vernachlässigung des Einflusses der Temperaturdifferenz von rund 4^0, so ergibt sich folgende Tabelle, in der q_c den analytischen Molenbruch des Chloroforms bedeutet.

Bei diesen Rechnungen aber wie auch bei denen des Abschnittes II ist ausser acht gelassen, dass die Reibung vermöge der bei ihr eintretenden Schichtdehnung eine Verschiebung des Komplexzustandes bewirkt[3]). Dieser Einfluss, der ja in manchen Fällen geringfügig sein kann, darf aber bei einer vollständigen Formel nicht ausser Betracht bleiben, und es ist schon früher[3]) eine Reihe von Beispielen genannt worden, die zeigen, dass er unter Umständen eine sehr wichtige Rolle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 97 (1912).
[3]) Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 381. — Vgl. Einleitung.



spielen kann. Zu den Fällen binärer Gemische sind seitdem noch einige besonders schlagende Beispiele hinzugekommen, von denen die Resultate der von Kurnakow[1]) an Senfölgemischen und an Chloralhydrat angestellten Messungen erwähnt seien. Bei Fällen wie diesen wird jede irgendwie gebildete einfache Mischungsformel binären oder ternären Charakters — der wegen der notorisch eintretenden Verbindung angezeigt ist — versagen. Sie beweisen vielmehr aufs neue die damals vertretene Ansicht, dass abnorm grosse Reibung nicht nur auf das Vorhandensein mehrerer Komponenten — bei reinen Stoffen also mehrerer Komplexstufen —, sondern auf deren Umwandlungsfähigkeit, die während des Reibungsvorganges einen Aufwand von Energie verlangt, und damit auf das Vorhandensein relativ grosser Mengen niederer Verbindungsstufen hinweist.

Aceton-Chloroform.

$\varphi_1 = 200{\cdot}0$, $\varphi_2 = 389{\cdot}0$. $d_1 = 1{\cdot}442$, $d_2 = 0{\cdot}763$.

q_c	φ	d	φd	ν_1	ν_2	ν_3	$\varphi_3 d_3$	$(\varphi d)_{\text{ber.}}$	Δ
0·1	341·1	0·838	286·0	0·043	0·897	0·060	122	287·7	+ 0·6 %
0·2	307·8	0·907	279·0	0·108	0·780	0·112	156	279·3	+ 0·1 „
0·3	279·5	0·980	274·0	0·194	0·655	0·151	157	272·9	— 0·4 „
0·4	256·4	1·052	269·6	0·297	0·530	0·173	154	268·9	— 0·3 „
0·5	238·7	1·122	267·7	0·409	0·409	0·182	157	266·5	— 0·4 „
0·6	225·2	1·187	267·3	0·528	0·294	0·178	157	266·1	— 0·4 „
0·7	215·2	1·252	269·5	0·653	0·193	0·154	155	268·6	— 0·3 „
0·8	208·0	1·316	273·7	0·777	0·112	0·111	149	273·9	+ 0·1 „
0·9	202·6	1·379	279·6	0·897	0·048	0·055	146	280·9	+ 0·5 „

Die Werte von $\varphi_3 d_3$ sind — vom ersten abgesehen — praktisch konstant. Nimmt man ihren Mittelwert $\varphi_3 d_3 = 150$, so berechnen sich damit die Werte $(\varphi d)_{\text{ber.}}$, die, wie man sieht, noch weniger von den gemessenen Zahlen abweichen als bei Äther-Chloroform, trotz der vergrösserten Unsicherheit der Rechnung:

Wir wollen nicht behaupten, dass die Berechnung der Molenbrüche unter den einfachen Annahmen Dolezaleks einwandfrei richtig sei[2]), vielmehr in ihr nur eine Näherung an die richtigen Verhältnisse erblicken, die vielleicht in den vorliegenden Fällen weiter geht als in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 481 (1913); 85, 401 (1913); 88, 401 (1914).

[2]) Ich habe schon mehrmals meine Ansicht über die Auffassung der Konstitution von flüssigen Stoffen dahin ausgesprochen, dass Dolezaleks Annahme zu eng ist und durch die von mir vertretene ersetzt werden muss. Dass sie aber vorläufig leichter als die meine eine rechnerische Behandlung gestattet, soll gern zugegeben werden.

denen anderer Systeme, die noch nicht berechnet sind. Wie dem aber sei, nehmen wir Dolezaleks Werte an, so stimmt unsere lineare Formel für die Fluidität im Falle der beiden Gemische von Chloroform mit Äther und Aceton sehr gut mit den Tatsachen, so dass wir behaupten dürfen, dass ihr bis jetzt die quadratische Formel der Viskosität nach Dolezalek nicht überlegen, vielmehr höchstens gleichwertig sei.

IV. Fluidität und Schmelzwärme.

Die oben diskutierte weitgehende Analogie von Fluidität und Dampfdruck, die fast vergessen macht, dass die Fluidität zu den nichtstatischen Eigenschaften gehört, führt noch zu weiteren Schlüssen. Es ist soeben von der Beziehung der Reibungsarbeit zur Konstitution die Rede gewesen, die darin bestehen muss, dass durch die bei der Reibungsbewegung auftretende Zugkraft eine Dehnung der Flüssigkeit bewirkt wird, deren Grösse von der mit Volumänderung verbundenen Umwandlung der die Flüssigkeit bildenden Komplexe abhängt. Die Reibungsarbeit muss demnach ein Ausdruck für die hierbei geleistete Umwandlungsarbeit sein. Da sie andererseits auch den Fluiditätskoeffizienten enthalten muss, so besteht eine Beziehung zwischen diesem und der Umwandlungsarbeit, d. h. Umwandlungswärme. Wir sind vorläufig nicht in der Lage, diese Umwandlungswärme, die sich ja als eine komplizierte Summe darstellt, mittels der Gleichgewichtskoeffizienten der vielen Komplexstufen zu berechnen, weil uns diese ja noch unbekannt sind; aber wir können näherungsweise annehmen, dass wir einen mittleren Wert für sie aus dem Fluiditätskoeffizienten ableiten können, wenn wir diesen als mittleres Mass einer Summe von Komplexkonzentrationen, mithin näherungsweise als Ausdruck eines Mittelwertes der Komplexgleichgewichte betrachten, wie das in Abschnitt II bereits geschehen ist.

Machen wir diese natürlich nur vorläufig mangels jeder anderen Ansatzmöglichkeit erlaubte Annahme, so können wir aus der Temperaturabhängigkeit der Fluidität einen vorläufigen Wert für die Komplexumwandlungswärme ableiten, in derselben Weise, wie man andere Wärmetönungen mittels der van 't Hoffschen Formel:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

berechnet.

Eine Stütze für diese manchem zunächst vielleicht zu kühn er-

scheinende Hypothese finden wir eben in dem engen Zusammenhange der Fluidität mit dem Dampfdrucke.

Über die Grösse dieser mittleren Komplexumwandlungswärmen wissen wir zunächst noch nichts; nur eine Vermutung ist möglich. Diese geht dahin, dass sie in die Grössenordnung der Schmelzwärme fällt, die ja im Sinne der hier vertretenen Auffassung auch als Komplexumwandlungswärme zu gelten hat.

Es ist demnach geprüft worden, ob die in der Formel:

$$\frac{d \ln \varphi}{dT} = \frac{W}{RT^2} \tag{9}$$

auftretende Wärmetönung W Werte zeigt, die der Schmelzwärme nahe liegen[1]).

Die Berechnung gestaltet sich sehr einfach. Wir haben, da wir mit dekadischen Logarithmen rechnen, den Modul 2·303 einzuführen und, da $R = 1{\cdot}985$ pro Mol in Kalorien ist, diese Zahl noch durch das jeweilige Molargewicht M zu dividieren, um den spezifischen Wert zu erhalten.

Da es sich doch nur um eine Näherung handelt, rechnen wir mit Intervallen, so dass sich ergibt:

$$W = \frac{(\log \varphi_2 - \log \varphi_1) \,.\, T_1 \,.\, T_2}{T_2 - T_1} \,.\, \frac{4{\cdot}571}{M}, \tag{10}$$

wo:

$$4{\cdot}571 = 1{\cdot}985 \,.\, 2{\cdot}303.$$

Die benutzten Zahlen für φ sind meist der letzten Auflage von Landolt-Börnstein-Roth entnommen; wo nichts anderes bemerkt wird, sind sie von Thorpe und Rodger gemessen. Unter w' steht die Schmelzwärme, wie sie entweder thermisch oder kryoskopisch gefunden worden ist, ihr Index bedeutet die zugehörige absolute Temperatur.

Äthylenbromid.

T	$\log \varphi$	w
282·5	1·6868	
		14·9
293·6	1·7689	
		14·4
304·2	1·8385	
		13·9
324·8	1·9563	
		12·8
346·5	2·0602	
		13·1
378·7	2·1904	
		13·0
399·7	2·2638	

$w'_{281} = 13{\cdot}0.$

Benzol.

T	$\log \varphi$	w
280·7	2·1006	
		33·0
292·4	2·1811	
		31·6
305·1	2·2576	
		30·7
324·7	2·3611	
		29·6
348·4	2·4667	

$w'_{278} = 30{\cdot}2.$

[1]) Diese Berechnung ist bereits vor mehreren Jahren von Herrn Prof. Guzmán publiziert worden (Anales de la Sociedad Española de Fisica y Quimica Tom. XI, 1913). — Die Überlegungen haben wir damals gemeinsam angestellt.

Chloroform.

T	$\log \varphi$	w
273·3	2·1525	
288·9	2·2258	14·3
309·8	2·3125	14·3
329·9	2·3870	14·5

$w'_{212} = 19·1.$

Äthyläther.

T	$\log \varphi$	w
279·7	2·5588	
284·8	2·5802	20·6
294·8	2·6169	19·0
298·5	2·6308	20·8
305·0	2·6560	21·5

$w'_{156} = 27·0.$

Schwefelkohlenstoff.

T	$\log \varphi$	w
273·4	2·3603	
287·9	2·4088	15·8
292·9	2·4245	15·8
298·3	2·4370	12·2
319·0	2·4994	17·3

$w'_{190} = 18·8.$

Essigsäure.

T	$\log \varphi$	w
303·9	1·9878	
330·5	2·1391	43·5
357·5	2·2673	42·6
385·6	2·3829	43·3

$w'_{290} = 46·3.$

Buttersäure.

T	$\log \varphi$	w
276·2	1·6717	
332·4	2·0636	33·3
374·6	2·2654	31·0
428·8	2·4741	32·1

$w'_{273} = 28·4.$

Brom.

T	$\log \varphi$	w
273·6	1·9017	
283·5	1·9530	23·1
289·2	1·9802	22·3
299·0	2·0241	22·1
308·9	2·0647	21·8
319·2	2·1045	21·7
329·4	2·1420	22·1

$w'_{266} = 16·2.$

Tetrachlorkohlenstoff.

T	$\log \varphi$	w
273·7	1·8739	
288·0	1·9776	17·0
294·3	2·0186	16·4
308·3	2·1008	15·8
347·3	2·2905	15·5

$w'_{248} = 41·1.$ (!)

Nitrobenzol[1].

T	$\log \varphi$	w
288·1	1·6336	
300·6	1·7328	25·5
314·6	1·8315	24·8

$w'_{278} = 22·6.$

Formamid.

T	$\log \varphi$	w
273·1	1·1219[3])	
349·6	1·9015[3])	111·4
378·1	2·1146[3])	
393·1	2·1911[3])	77·0

$w'_{273} = 38·4.$

Paraldehyd[2].

T	$\log \varphi$	w
283·1	1·8160	
349·6	2·3206	26·0

$w'_{286} = 25·0.$

---

[1]) Eigene unveröffentlichte Messungen.

[2]) Drucker u. Kassel, loc. cit.

[3]) Dunstan u. Mussell, Journ. Chem. Soc. 97, 1935 (1910).

Bromoform.

T	$\log\varphi$	w
287·8	1·6430	
300·7	1·7203	9·4
316·5	1·8080	9·6

$w' = 10·9.$

Dimethylanilin [1].

T	$\log\varphi$	w
287·8	1·7852	
289·4	1·8052	—
299·9	1·8804	23·5
315·1	1·9784	23·5

$w'_{275} = 25·9.$

Acetophenon [1].

T	$\log\varphi$	w
285·1	1·6421	
300·6	1·7757	28·2
312·9	1·8671	26·7

$w'_{295} = 33·1.$

Cyklohexan.

T	$\log\varphi$	w
278·8	1·9259	
285·1	1·9792	38·4
301·8	2·1013	36·0
315·9	2·1952	36·3

$w'_{279} = 71·7.$ (!)

Quecksilber.

T	$\log\varphi$	w
251·6	1·7286	
254·9	1·7361	3·34
273·0	1·7726	3·20
283·1	1·7905	3·12
372·0	1·9112	3·26
397·0	1·9314	2·73
427·0	1·9618	3·92

$w'_{234} = 2·8.$

Ameisensäure.

T	$\log\varphi$	w
280·6	1·6222	
289·0	1·7093	83·9
297·2	1·7831	76·9
313·4	1·9167	76·4
329·3	2·0262	70·4
353·2	2·1631	68·1
380·2	2·2479	66·5

$w'_{265} = 57·4.$ (!)

Jodwasserstoff [2].

T	$\log\varphi'$	w
223·3	0·830 — 1	
229·6	0·8471 — 1	5·2
236·4	0·8687 — 1	5·9

$w' = 4·8.$

Chlorwasserstoff [2].

T	$\log\varphi'$	w
165	2·261	
175	2·297	13·0
185	2·333	13·7

$w' = 10·3.$

Bromwasserstoff.

T	$\log\varphi'$	w
186·8	0·0041	
193·7	0·057	4·7
199·4	0·070	5·0

$w' = 7·4.$

Kohlendioxyd.

T	$\log\varphi$	w
278·1	3·0343	
283·1	3·0696	5·8
288·1	3·1057	6·1
293·1	3·1475	7·3
298·1	3·2041	10·0
302·1	3·2684	15·0

$w'_{317} = 43·8.$ (!)

[1] Eigene unveröffentlichte Messungen.

[2] φ nur relativ bekannt. Mc Intosh, Archibald, Steele, loc. cit.

Stickstoffperoxyd.
($M = 46.$)

T	$\log \varphi$	w
273·8	2·2759	36
288·4	2·3477	

$w'_{268} = 34.$

Pyridin[1]**.**

T	$\log \varphi$	w
293·2	2·030	23
298·1	2·053	

$w'_{383} = 22·1.$

Wismut[3]**.**

T	$\log \varphi$	w
556	1·7905	4·1
603	1·8170	4·9
638	1·8374	

$w'_{540} = 12·5.$ (!)

Zinn[3]**.**

T	$\log \varphi$	w
553	1·7753	13
630	1·8477	18
662	1·8828	

$w'_{500} = 14.$

Anilin[4]**.**

T	$\log \varphi$	w
373	2·1606	43·0
398	2·3083	
293	1·3504	36·5
333	1·8084	

$w'_{267} = 21·0.$ (!)

Paraxylol.

T	$\log \varphi$	w
283	2·1266	22·5
293	2·1890	20·2
303	2·2413	
313	2·2895	19·9
323	2·3350	
333	2·3794	18·3
343	2·4166	
353	2·4537	19·7
363	2·4892	
373	2·5230	
383	2·5558	19·9
393	2·5865	20·2
403	2·6160	

$w'_{289} = 39·3.$

Wasser.

T	$\log \varphi$	w
273	1·7455	276
283	1·8857	235
293	1·9974	224
303	2·0970	207
313	2·1829	197
323	2·2596	177
333	2·3247	188
343	2·3899	177
353	2·4473	180
363	2·5026	

$w'_{373} = 79·5.$

Silbernitrat.

T	$\log \varphi$	w
517	1·423	23
548	1·516	17
582	1·584	13
615	1·629	

$w'_{482} = 17·6$[2].

[1]) 25° Hartley, 20° Tsakalotos, Bull. Soc. Chim. [4] 3, 242 (1908).

[2]) Guinchant, $w' = 15·2$ bei 491 nach Goodwin u. Kalmus.

[3]) Plüss, Zeitschr. f. anorg. Chemie 93, 1 (1915).

[4]) Die beiden ersten Zahlen nach Kurnakow u. Kwjat, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 401 (1914), die anderen nach Wijkander (L. B. R.). Die Zahl w, welche doppelt so gross ist wie die direkt gefundene, entspricht andererseits dem nach Forcrands bekannter Regel $\frac{L + w}{T} = 30$ berechneten Werte.

Natriumnitrat.

T	log φ	w
610	1·596	
		50
629	1·642	
		49
679	1·750	
		41
768	1·879	

$w'_{606} = 45{\cdot}3.$

Kaliumnitrat.

T	log φ	w
620	1·554	
		52
650	1·639	
		42
691	1·724	
		44
779	1·883	

$w'_{612} = 47{\cdot}4$[1].

Lithiumnitrat.

T	log φ	w
532	1·253	
		75
557	1·347	
		72
590·5	1·457	
		68
617	1·532	

$w'_{533} = 88{\cdot}5.$

Kaliumbichromat.

T	log φ	w
670	0·873	
		18·6
690	0·925	
		19·0
710	0·975	
		21·1
730	1·028	
		25·0
760	1·115	
		23·9
780	1·178	

$w'_{670} = 29{\cdot}8.$

Bleichlorid[2]**.**

T	log φ	w
771	0·257	
		37·7
791	0·332	
		33·6
811	0·396	
		27·1
831	0·445	
		21·5
861	0·500	
		18·0
881	0·529	

$w'_{758} = 20{\cdot}9$[2].

Bleibromid.

T	log φ	w
645	0·992	
		27·2
665	1·094	
		17·8
685	1·157	
		16·5
705	1·212	
		18·5
735	1·298	
		21·5
765	1·390	

$w'_{663} = 12{\cdot}3$[3].

Es zeigt sich also, dass in der Tat die berechneten Wärmetönungen von der Grössenordnung der Schmelzwärme sind, ja häufig praktisch mit ihr zusammenfallen. Dies rechtfertigt die oben ausgesprochene Ansicht, dass die Umwandlung von Komplexen in einer Flüssigkeit eine der Schmelzung wesensverwandte Erscheinung ist, mithin in der Schmelzung und Erstarrung ebenfalls eine Umwandlung von Polymeriestufen erblickt werden darf.

Die gröberen der vorhandenen Abweichungen lassen keine bestimmte Regelmässigkeit erkennen, und speziell die landläufige Unterscheidung zwischen normalen — d. h. monomeren — und assoziierten Flüssigkeiten versagt hier vollkommen, da einerseits ausser Wasser,

---

1) Person, $w' = 25{\cdot}5$ bei 581 Goodwin u. Kalmus.

2) Ehrhardt, $w' = 18{\cdot}5$ bei 476 Goodwin u. Kalmus.

3) Ehrhardt, $w' = 9{\cdot}9$ bei 661 Goodwin u. Kalmus.

Ameisensäure und Formamid auch Cyklohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Paraxylol merkliche Differenz der beiden Wärmetönungen zeigen, andererseits bei typischen „assoziierten" Stoffen wie Essigsäure, Stickstoffperoxyd und auch einigen geschmolzenen Salzen fast völlige Gleichheit vorliegt.

Wenn also hiernach in den weitaus meisten Fällen die als Näherungsmass der mittleren Komplexität betrachtete Fluidität auf eine der Schmelzwärme sehr nahe gleiche Umwandlungsenergie führt, so folgt der wichtige Schluss, dass die bei der Schmelzung auftretende Wärmetönung in erster Annäherung nur von der Wärmetönung bestimmt wird, welche zur Umwandlung von Komplexstufen nötig ist — in gewöhnlicher Ausdrucksweise der Disgregationswärme der Molekeln —, nicht aber von einer Energie, welche von der Aufhebung der Orientierung von Kristallmolekeln im Raumgitter herrührt. Diese Aufhebung der Orientierung von Molekeln im Raumgitter des Kristalls erfordert also einen meist ganz unbedeutenden Energieaufwand.

Dieses Ergebnis steht durchaus in Übereinstimmung mit der von Marc aufgefundenen Tatsache, dass minimale Zusätze von Fremdstoffen zu einer Schmelze oder Lösung, die die Schmelzwärme keinesfalls merklich beeinflussen können, oft sehr erheblichen Einfluss auf die Kristallstruktur zeigen.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Darlegungen können nicht den Anspruch erheben, als eine zusammenhängende theoretische Behandlung der physikalisch-chemischen Bedeutung der Reibungserscheinung flüssiger Stoffe betrachtet zu werden. Ich habe darum, trotzdem sie wenigstens zum grössten Teile seit mehreren Jahren ausgearbeitet sind, ihre Publikation bisher unterlassen, um sie erst noch theoretisch und experimentell abzurunden, und würde sie auch jetzt noch zurückhalten, wenn sich irgend absehen liesse, ob und wann es mir möglich sein wird, die erforderlichen Untersuchungen anzustellen. Als Ergebnis dieser Betrachtungen dürfen wohl folgende Sätze ausgesprochen werden:

1. Die Reibung von Flüssigkeiten und Gasen hängt sehr eng mit Oberflächenerscheinungen zusammen; und die bei der Bewegung erfolgende Beeinflussung der einzelnen Schichten und besonders der an dem festen Hilfskörper adsorbierten Oberflächenschicht lässt sich bei Gasen an der Symbasie des Reibungskoeffizienten mit der Adsorbierbarkeit nachweisen.

2. Die Fluidität flüssiger Stoffe bei verschiedenen Temperaturen steht, soweit das vorhandene Zahlenmaterial Schlüsse erlaubt, meist in nahezu linearer Abhängigkeit von ihrem Dampfdrucke.

3. Die Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische entspricht, sofern die durch die Bewegung bewirkte Veränderung des Komplexitätszustandes nicht ins Gewicht fällt, einer linearen Mischungsformel, auch dann, wenn gegenseitige chemische Verbindung erfolgt. In diesem Falle ist statt der binären Formel eine ternäre oder eventuell höhere Formel anzusetzen. Ist der Komplexitäts- oder Verbindungszustand jedoch empfindlich gegen die bei der Bewegung erfolgende Volumänderung, so kann eine Mischungsformel überhaupt nicht aufgestellt werden.

4. Der Temperaturkoeffizient der Fluidität gestattet — analog der thermodynamischen Ableitung der Verdampfungswärme aus dem Dampfdrucke — eine Wärmetönung zu berechnen, die der Schmelzwärme nahe liegt und sehr häufig praktisch mit ihr gleich ist.

5. Die bei der räumlichen Orientierung eines Kristalls auftretende Wärmetönung bildet meist nur einen kleinen Bruchteil der ganzen Erstarrungswärme.

Berlin, 28. August 1916.

Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 17.)

Während die elektrolytische Bestimmung der Halogene als Halogensilber vom analytischen Standpunkte vielfach untersucht worden ist[1]), ist die theoretische Seite dieser Arbeitsweise bis jetzt vernachlässigt worden.

Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man eine Lösung, welche Halogenionen enthält, mit einer Silberanode elektrolysiert. Das Halogen schlägt sich dabei als Halogensilber auf die Anode nieder, und deren Gewichtszunahme gibt die gesuchte Menge des Halogens.

Damit die Methode brauchbare Resultate liefert, sollen folgende Bedingungen erfüllt sein.

1. Es soll am Ende der Elektrolyse eine möglichst geringe Menge Halogenionen in der Lösung zurückbleiben.

2. Das gebildete Halogensilber soll sich festhaftend auf die Anode, nicht in die Flüssigkeit niederschlagen, es soll kein Silber von der Anode in Lösung gehen.

3. Es soll sich keine andere Silberverbindung als das gewünschte Halogenid bilden.

Wenn letztere Bedingung nicht erfüllt ist, so findet man die Gewichtszunahme der Anode zu gross, wenn die andere Silberverbindung

---

[1]) Vortmann, Monatshefte **15**, 280 (1894); **16**, 674 (1895); Specketer, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 542 (1897), Withrow, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1356 (1906); Hildebrand, ebenda **29**, 447 (1907); Mc Cutcheon, ebenda **29**, 1445, 1460 (1907); Lukens, ebenda **29**, 1455 (1907); Goldbaum u. Smith, ebenda **30**, 1705 (1908); **32**, 1468 (1910); Gooch u. Read, Amer. Journ. of Science **28**, 435 (1909), Gooch u. Feiser, ebenda **31**, 109 (1911); Peters, ebenda **32**, 365 (1912); Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 127 (1912); Boettger, Verh. d. Ges. d. Ärzte 1913 (1914), II, 361; Goldbaum, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35 (1915); Smith, Elektroanalysis.



sich auf die Anode niederschlägt, zu klein, wenn dieselbe sich in der Flüssigkeit bildet.

Ersteres tritt bei der gebräuchlichen Arbeitsweise bisweilen ein. Bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes mit Amalgamkathode findet meistens eine geringe Zersetzung des Alkaliamalgams durch Wasser statt. Die hierbei gebildeten *OH*-Ionen können als *AgOH* auf die Anode niedergeschlagen werden. Man findet dadurch die Gewichtsvermehrung der Anode zu gross. Wenn man nun aber durch Erhitzen das gebildete *AgOH* zerstört, so stimmt die Gewichtszunahme mit der gebildeten Menge Halogensilber überein.

Wenn man in dieser Weise operiert, ist die Bildung von Silberhydroxyd nicht nachteilig, sondern sogar günstig für die Genauigkeit der Analyse, wie später gezeigt werden soll.

Das Nichterfülltsein der übrigen Bedingungen verursacht stets eine zu geringe Gewichtszunahme der Anode. Es ist daher von Wichtigkeit zu untersuchen, wie diesen Bedingungen am besten genügt werden könne.

Dies kann mit Hilfe der Diffusionstheorie von Nernst geschehen[1]).

Denken wir uns eine Elektrode, an welcher ein in der Lösung vorhandenes Ion abgeschieden wird, so wird die Lösung in der Nähe der Elektrode an dem betreffenden Ion verarmen. Diese Verarmung wird durch die Diffusion des Ions und dessen Wanderung entgegengewirkt. Die Wanderung des Ions kann man ausschliessen, wenn man einen zweiten Elektrolyt zusetzt, dessen Ion nicht entladen wird. Bei genügend grossem Überschusse dieses letzteren Elektrolyten nimmt praktisch nur dieser an der Stromleitung teil. Die Bewegung des Ions, das an der Elektrode entladen wird, findet dann praktisch ausschliesslich durch Diffusion statt.

Nun muss, wenn bei der Elektrolyse ein stationärer Zustand eingetreten ist, die Menge des Ions, welche sich pro Sekunde an der Elektrode entladet, ebenso gross sein, als die, welche durch Diffusion an die Elektrode gelangt. Betrachten wir eine Elekrode von 1 qcm Oberfläche, so ist die Menge der Ionen, welche sich pro Sekunde entladet, $\frac{d}{96\,500}$ g-Äquivalent, wenn d die Stromdichte in Coul. ist.

---

[1]) Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1553 (1897); Salomon, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 54 (1897); **25**, 365 (1898); Cottrell, ebenda **42**, 385 (1903); Grassi, ebenda **44**, 409 (1903); Brunner, ebenda **47**, 56 (1904); Nernst u. Merriam, ebenda **53**, 235 (1905).

Die pro Sekunde nach der Elektrode diffundierende Menge der Ionen wird gegeben durch:

$$\frac{D}{86400}\left(\frac{dc}{dx}\right)_e,$$

wo D der Diffusionskoeffizient pro Tag bedeutet, und $\left(\frac{dc}{dx}\right)_e$ die Konzentrationsabnahme (in der Richtung der Elektrode gerechnet) pro Zentimeter unmittelbar an der Elektrode.

Aus der Gleichheit dieser beiden Ausdrücke ergibt sich:

$$d = 1{\cdot}117\, D\left(\frac{dc}{dx}\right)_e. \qquad (1)$$

Aus dieser Grundgleichung lässt sich nun die Stromdichte an einer Silberanode in der Lösung eines Halogensalzes gegebener Konzentration ableiten.

Denkt man sich eine Silberanode in einer Lösung von $NaCl$, mit einem Überschusse eines zweiten Elektrolyten, so wird sich bei Stromdurchgang $AgCl$ bilden. Dieses wird sich auf der Anode bilden, solange die Menge der Chlorionen, welche nach der Anode diffundiert, so gross ist, wie der angewandten Stromdichte entspricht. Vergrössert man aber die Stromdichte, so wird diese einen Wert erreichen, wo die herandiffundierende Menge Chlorionen kleiner ist, als die Stromdichte. Dann wird das Silber der Anode zum Teil als Ag^+ in Lösung gehen, und in der Flüssigkeit als $AgCl$ niederschlagen. Letzteres findet streng genommen stets statt, weil das Chlorsilber nicht absolut unlöslich ist.

Nur die Chlorionen, welche an der Anode entladen werden, bilden festhaftendes Chlorsilber. Die Silberionen, welche in der Lösung $AgCl$ bilden, geben fein verteiltes Chlorsilber in der Flüssigkeit, oder schlecht haftendes auf der Anode. Diese Menge ist für die Analyse ganz oder zum Teil verloren. Es leuchtet ein, dass man die Analyse so leiten muss, dass nur $AgCl$ durch Entladung von Chlorionen an der Anode entsteht, dass man also mit einer Stromdichte arbeiten muss, welche nicht grösser ist, als durch die Diffusion der Chlorionen unterhalten werden kann.

Auf folgende Weise gelangt man zu einem Ausdruck für diese Stromdichte.

Wir nennen die Konzentration der Chlorionen in der Lösung C_1, diejenige der Silberionen C_2.

Wenn in der Lösung kräftig gerührt wird, so haben diese Konzentrationen überall denselben Wert, ausser in der Diffusionsschicht,

deren Dicke mit δ bezeichnet werde. In der Diffusionsschicht sei die Konzentration der Chlor- und Silberionen c_1 und c_2. Diese haben einen verschiedenen Wert in verschiedenen Abständen von der Anode. Unmittelbar an der Anode sind dieselben c_{1a} und c_{2a}.

Nun ist, sobald sich etwas *AgCl* abgeschieden hat, die ganze Lösung daran gesättigt. Es gilt also:

$$C_1 C_2 = c_1 c_2 = c_{1a} c_{2a} = L, \tag{2}$$

wenn L das Löslichkeitsprodukt des *AgCl* darstellt.

Der Zustand in der Diffusionsschicht wird nun etwa folgender sein:

Es diffundieren während der Elektrolyse Chlorionen nach der Anode, der Verlauf deren Konzentration in der Diffusionsschicht werde durch *AB* in Fig. 3 dargestellt.

Weil die Konzentration der Chlorionen an der Anode kleiner ist als in der Flüssigkeit, muss die Konzentration der Silberionen daselbst grösser sein. Es findet also eine Diffusion von Silberionen von der Anode in die Flüssigkeit statt. Der Verlauf der Ag^+-Konzentration werde durch *CD* gegeben.

Nun ist in dem Falle, wo die diffundierenden Teilchen nicht miteinander reagieren die Menge der Teilchen, welche pro Sekunde durch einen Querschnitt geht, für jeden Querschnitt die gleiche, wenn ein stationärer Zustand erreicht ist. Dies trifft hier nicht zu, denn die Silber- und Chlorionen können hier in der Diffusionsschicht *AgCl* bilden.

Betrachtet man einen Teil der Diffusionsschicht, welche von den Querschnitten in einem Abstande x und $x + dx$ von der Anode begrenzt wird, so ist die Menge Chlorionen, welche sich beim Querschnitt x nach rechts bewegt, gleich $-D_1 \frac{dc_1}{dx}$ pro Tag.

Beim Querschnitt $x + dx$ beträgt diese Menge $-D_1\left(\frac{dc_1}{dx} + \frac{d^2c_1}{dx^2}dx\right)$, und die Vermehrung der Chlorionen im betrachteten Volumen beträgt demnach pro Tag: $D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2} dx$.

In gleicher Weise findet man für die Zunahme der Silberionen: $D_2 \frac{d^2c_2}{dx^2} dx$.

Dies kann im stationären Zustande keine wirkliche Zunahme der Ionenmenge sein, dieselben müssen verschwinden, indem sich *AgCl* bildet. Dies ergibt die Bedingung:

$$D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2} dx = D_2 \frac{d^2c_2}{dx^2} dx. \tag{3}$$

also: $$\frac{dc_2}{dx} = \frac{D_1}{D_2}\frac{dc_1}{dx} + A \tag{4}$$

und: $$c_2 = \frac{D_1}{D_2}c_1 + Ax + B. \tag{4a}$$

Die Werte von A und B findet man in folgender Weise. Für $x = 0$, also in der nächsten Nähe der Anode, ist $c_1 = c_{1a}$ und $c_2 = c_{2a}$, woraus sich ergibt:

$$B = c_{2a} - \frac{D_1}{D_2}c_{1a}. \tag{5}$$

Für $x = \delta$, also am Ende der Diffusionsschicht ist $c_1 = C_1$ und $c_2 = C_2$. Man findet dann für A:

$$A = \frac{C_2 - \frac{D_1}{D_2}C_1 - \left(c_{2a} - \frac{D_1}{D_2}c_{1a}\right)}{\delta}. \tag{6}$$

Nennt man den Anteil der Stromdichte, der durch die Duffusion der Chlorionen verursacht wird, d_1, und den Anteil, den die Diffusion der Silberionen unterhält, d_2, so ist nach (1):

$$d_1 = 1{\cdot}117\, D_1\left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0}, \tag{7}$$

$$d_2 = -1{\cdot}117\, D_2\left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0}, \tag{8}$$

und für die totale Stromdichte also:

$$d = d_1 + d_2 = 1{\cdot}117\left[D_1\left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0} - D_2\left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0}\right]. \tag{9}$$

Da nun $c_1 c_2 = L$, ist:

$$c_1\frac{dc_2}{dx} + c_2\frac{dc_1}{dx} = 0. \tag{10}$$

Kombiniert man diese Gleichung mit (4), so findet man, da für $x = 0$ $c_1 = c_{1a}$:

$$\left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{Ac_{1a}}{\frac{D_1}{D_2}c_{1a} + c_{2a}} \tag{11}$$

und $$\left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0} = \frac{Ac_{2a}}{\frac{D_1}{D_2}c_{1a} + c_{2a}} \tag{12}$$

und nach (7) und (8):

$$d_1 = -1{\cdot}117\, D_1 \frac{A c_{1a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}}, \tag{13}$$

$$d_2 = -1{\cdot}117\, D_2 \frac{A c_{2a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}}. \tag{14}$$

Setzt man hierin den Wert von A nach (6), so wird:

$$d_1 = 1{\cdot}117 \frac{D_1 c_{1a}}{\delta} \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{D_1 c_{1a} + D_2 c_{2a}} \tag{15}$$

und

$$d_2 = 1{\cdot}117 \frac{D_2 c_{2a}}{\delta} \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{D_1 c_{1a} + D_2 c_{2a}}. \tag{16}$$

Die totale Stromdichte wird daher:

$$d = d_1 + d_2 = 1{\cdot}117 \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{\delta}, \tag{17}$$

wo $c_{1a} c_{2a} = C_1 C_2 = L$.

Für einen konstanten Wert von δ hängt d also nur von C_1 und c_{2a} ab.

Letzteren findet man durch Messung des Anodenpotentials:

$$E = \varepsilon + 0{\cdot}058\, {}^{10}\log c_{2a}. \tag{18}$$

Die Gleichungen (17) und (18) geben die Stromspannungskurve für einen gegebenen Wert von C_1.

Durch obige Gleichungen werden alle Einzelheiten bei der Elektrolyse gegeben.

Zunächst der Verlauf der Konzentration der Chlor- und Silberionen in der Diffusionsschicht. Aus (4a) kombiniert mit (2) ergibt sich:

$$L = \frac{D_1}{D_2} c_1^2 + A x c_1 + B c_1. \tag{19}$$

Setzt man in dieser Gleichung den Wert von A und B nach (6) und (5) ein, so lässt sich für einen gegebenen Wert von C_1 und c_{1a} der Wert von c_1 in verschiedenen Abständen von der Anode berechnen. Man findet dann den Wert von c_2 aus der Gleichung $c_1 c_2 = L$.

In der unteren Hälfte der Figuren 1—4 ist der Verlauf von c_1 und c_2 in der Diffusionsschicht gezeichnet worden. AC stellt die Anode dar, BD die Grenze zwischen der Diffusionsschicht und der übrigen Flüssigkeit. AB gibt die Konzentration der Chlorionen, CD diejenige der Silberionen. Fig. 1 gilt für $C_1 = 10^{-3}$, $c_{1a} = 10^{-4}$, Fig. 2 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-5}$, Fig. 3 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-6}$, Fig. 4 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-7}$.

In Fig. 1 sind die Diffusionskurven praktisch gerade, in Fig. 3 und 4 sind dieselben gekrümmt und schneiden einander. Fig. 2 bildet

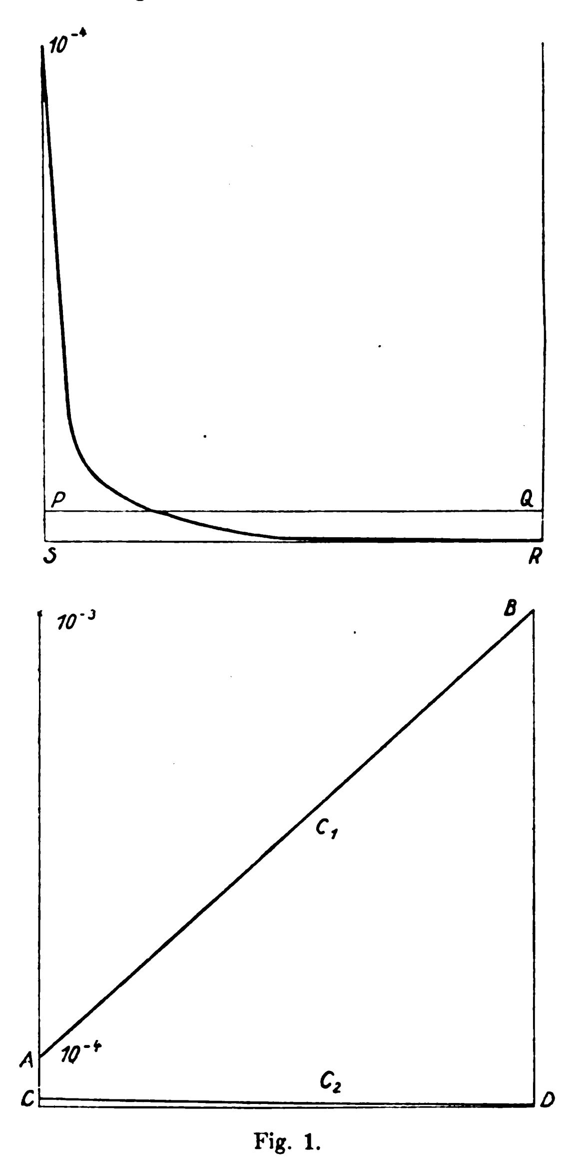


Fig. 1.

den Übergang zwischen diesen beiden Fällen, indem die beiden Kurven sich an der Anode berühren.

Aus Fig. 3 ersieht man, dass in der Mitte der Diffusionsschicht hauptsächlich das *AgCl* präzipitieren wird. Denn hier ist die Neigung

der beiden Diffusionskurven für Ag^+ und Cl^- gross, es kommt hier also eine grosse Menge der beiden Ionen zusammen, und es bildet sich $AgCl$. Links von FE ist zwar die Menge der Silberionen, welche pro Zeiteinheit

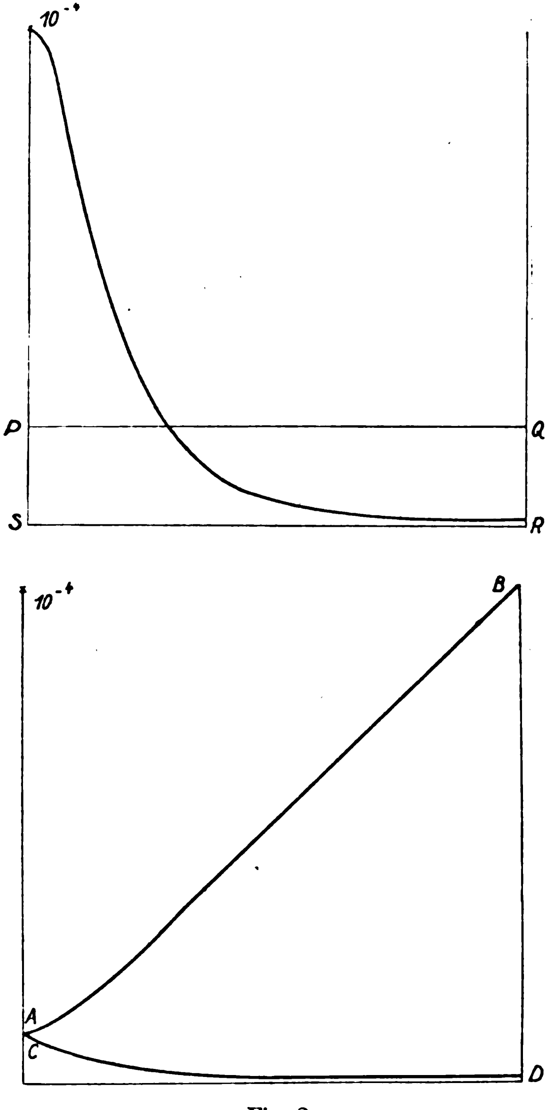


Fig. 2.

durch einen Querschnitt geht, gross, die Menge der Chlorionen jedoch klein, und es kann sich daher nur eine geringe Menge $AgCl$ bilden. Auch rechts von HG kann sich keine bedeutende Menge $AgCl$ bilden, weil

hier die Menge der Chlorionen zwar gross ist, jedoch diejenige der Silberionen zu klein.

Betrachtet man den Teil der Diffusionsschicht, welcher von EF

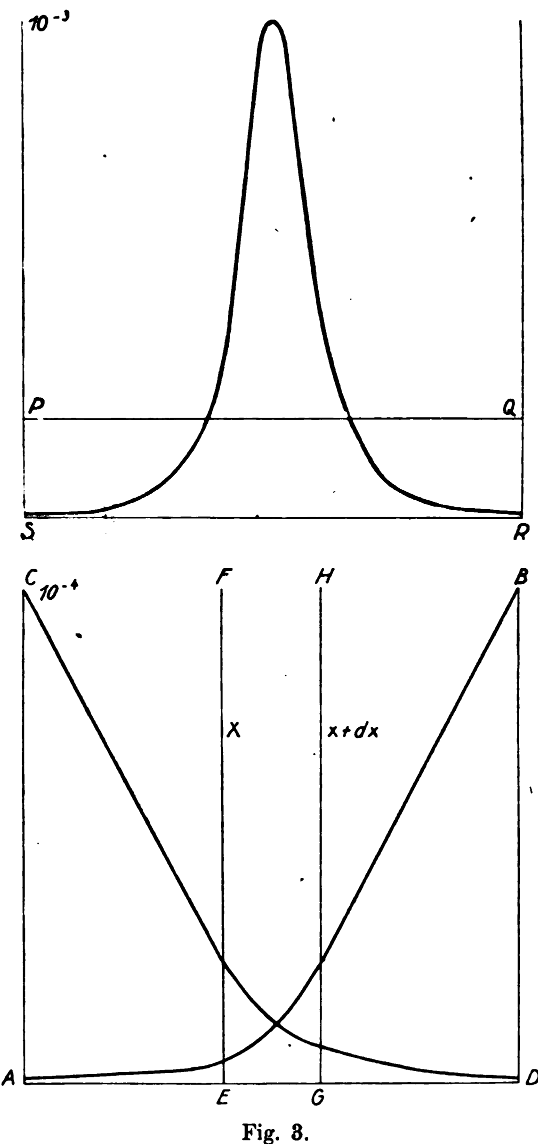


Fig. 3.

und GH eingeschlossen ist, so ersieht man sofort, dass hier der grösste Teil des Chlorsilbers niederschlagen muss. Denn die Diffusionskurven für Ag^+ und Cl^- haben an der Eintrittstelle des Volumens $EFHG$

eine grosse Neigung, an der Austrittstelle eine schwache Neigung. Es kommen also in dieses Volumen eine grosse Menge Ag^+ und Cl^- hinein, und es geht nur eine geringe Menge hinaus.

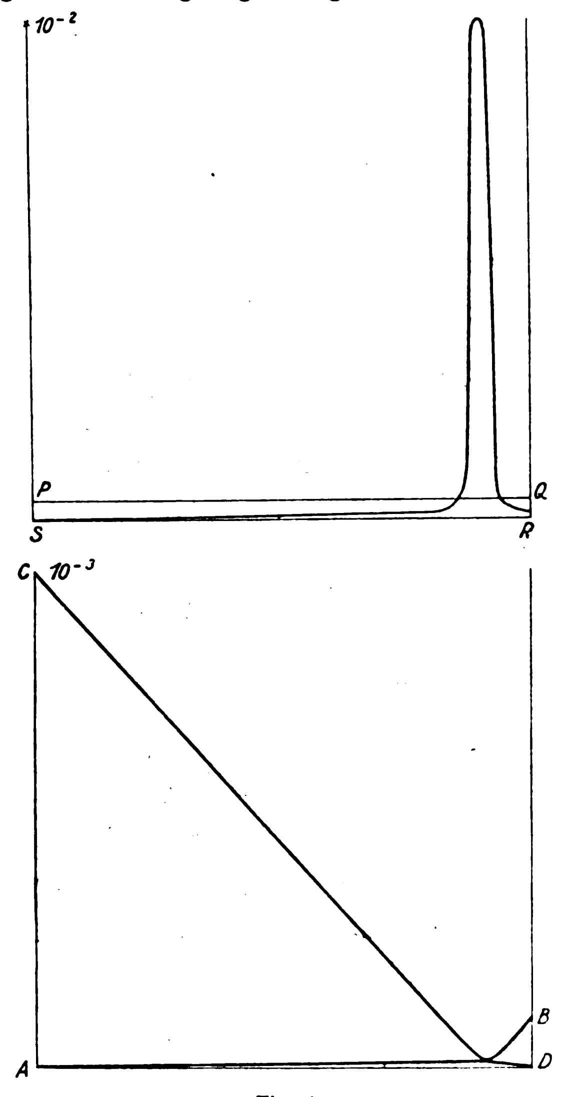


Fig. 4.

Die Verteilung des ausfallenden Chlorsilbers in der Diffusionsschicht lässt sich genauer aus Gleichung (3) ableiten.

Die Menge des Chlorsilbers, welche im Volumen dx präzipitiert, ist $D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx$.

Bestimmt man also $D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2}$ als Funktion von x, so kennt man die Menge $AgCl$, welche an jeder Stelle der Diffusionsschicht ausfällt.

Nach (3) ist:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx = D_2 \frac{d^2 c_2}{dx^2} dx,$$

weiter ist:

$$c_1 c_2 = L,$$

also:

$$c_1 \frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{dc_1}{dx} = 0 \tag{20}$$

und

$$c_1 \frac{d^2 c_2}{dx^2} + 2 \frac{dc_1}{dx} \frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d^2 c_1}{dx^2} = 0. \tag{21}$$

Aus (21) und (3) ergibt sich:

$$\left(c_2 + c_1 \frac{D_1}{D_2}\right) \frac{d^2 c_1}{dx^2} = -2 \frac{dc_1}{dx} \cdot \frac{dc_2}{dx} \tag{22}$$

oder mit (20):

$$\left(c_2 + c_1 \frac{D_1}{D_2}\right) \frac{d^2 c_1}{dx^2} = 2 \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{dc_1}{dx}\right)^2. \tag{23}$$

Aus (4) und (20) erhält man:

$$\frac{dc_1}{dx} = -\frac{A}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_2}{c_1}}. \tag{24}$$

Dieser Wert liefert in (23):

$$\frac{d^2 c_1}{dx^2} = 2 \frac{c_2}{c_1^2} \frac{A^2}{\left(\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_2}{c_1}\right)^3}. \tag{25}$$

Da $c_1 c_2 = L$ und c_1 als Funktion von x gegeben ist durch (19), kennt man durch Gleichung (25) $D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2}$ als Funktion von x.

Die totale Menge $AgCl$, M, welche in der ganzen Diffusionsschicht niederschlägt, wird gegeben durch:

$$M = \int_{x=0}^{x=\delta} D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx.$$

Da für $x = 0$, $c_1 = c_{1a}$ und $c_2 = c_{2a}$ und für $x = \delta$, $c_1 = C_1$ und $c_2 = C_2$, liefert (24) hierfür:

$$M = D_1 A \left(\frac{1}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_{2a}}{c_{1a}}} - \frac{1}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{C_2}{C_1}}\right). \tag{26}$$

In der oberen Hälfte der Figuren 1—4 ist die Verteilung des ausfällenden Chlorsilbers in der Diffusionsschicht gezeichnet worden. Da die Menge des gebildeten Chlorsilbers sehr verschieden ist, konnten die Figuren nicht auf derselben Skala gezeichnet worden. Das Rechteck *PQRS* stellt die totale Menge *AgCl* dar, welche in der Diffusionsschicht niederschlägt.

Bei der Berechnung ist D_1, D_2 und δ gleich Eins gesetzt worden. Die erhaltenen Zahlen haben somit keinen absoluten Wert, sie geben nur das Verhältnis der Mengen *AgCl* für die Fälle 1—4.

Man ersieht aus den Figuren zunächst, dass die totale Menge *AgCl* von 1—4 stark ansteigt.

Was die Verteilung des Chlorsilbers in der Diffusionsschicht anbetrifft, zeigt Fig. 1, dass weitaus der grösste Teil in der unmittelbaren Nähe der Anode niederschlägt. Auch in Fig. 2 präzipitiert das *AgCl* hauptsächlich in der Nähe der Anode. In Fig. 3 bildet sich in der Nähe der Anode nur ganz wenig *AgCl*, dagegen eine grosse Menge in der Mitte der Diffusionsschicht. In Fig. 4 ist das Maximum der Chlorsilberbildung noch mehr nach rechts verschoben. Im allgemeinen kann man sagen, je grösser die Konzentration der Silberionen an der Anode, und je grösser die Konzentration der Chlorionen in der Flüssigkeit, desto grösser ist die totale Menge *AgCl*, und das Maximum liegt desto mehr nach rechts, je grösser die Ag^+-Konzentration an der Anode, und je kleiner die Cl^--Konzentration in der Flüssigkeit ist.

Während nun die Menge *AgCl*, welche sich in der Diffusionsschicht niederschlägt, durch (26) gegeben wird, wird die Menge der Silberionen, welche von der Anode pro Tag in Lösung geht, nach (14) durch:

$$N = -D_2 \cdot \frac{A c_{2a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}} \tag{27}$$

gegeben. Diese beiden Mengen sind nicht gleich, denn nur ein Teil — wenn auch meistens der grösste Teil — der Ag^+-Ionen schlägt sich als *AgCl* nieder.

Der Unterschied ist nach (26) und (27):

$$N - M = -D_1 A \frac{C_2}{C_1 + C_2} \cdot \tag{28}$$

Derselbe ist klein, wenn C_1 gross ist gegen C_2, d. h. wenn die Flüssigkeit mehr Chlorionen enthält als Silberionen. Ist dagegen C_1 klein, so ist in der Flüssigkeit zu wenig Cl^- enthalten, um alles Ag^+ als *AgCl* zu fällen.



Nun muss man streng genommen zur Berechnung des Verlustes bei der Analyse sowohl den Wert von N als denjenigen von M in Rechnung ziehen. Denn N gibt die Menge Ag, welche von der Anode in Lösung geht, M die Menge Cl^-, welche nicht auf die Anode, sondern in der Flüssigkeit niederschlägt.

Der Fehler F bei der Analyse beträgt also:

$$F = MCl + NAg. \qquad (29)$$

Man kann hierfür jedoch mit grosser Annäherung:

$$F = NAgCl \qquad (30)$$

schreiben.

Denn der Unterschied zwischen (30) und (29) beträgt $(N - M)\,Cl$. Nun ist, nach (28) $N - M$ nur dann gross, wenn C_2 gross und C_1 klein ist. Dies darf aber bei der Analyse nicht vorkommen, denn in diesem Falle wird der ganze Fehler bei der Analyse unzulässig gross, wie unten gezeigt werden soll.

Es ist aber noch fraglich, ob die ganze Menge $AgCl$, welche sich in der Diffusionsschicht abscheidet, für die Analyse verloren ist. Aus Fig. 1 zeigt sich, dass das $AgCl$ sich in der Diffusionsschicht ganz nahe an der Anode abscheidet, und es ist daher möglich, dass ein Teil dieses Chlorsilbers an der Anode haften bleibt.

Ob dasselbe sich im weiteren Verlaufe der Analyse loslösen wird, wird von Umständen abhängen, welche schwierig in Rechnung zu bringen sind, wie z. B. mehr oder weniger Vorsicht beim Auswaschen, Trocknen usw.

Jedenfalls zeigen die Fig. 1—4, dass die Wahrscheinlichkeit, dass das in der Flüssigkeit abgeschiedene $AgCl$ an der Anode haftet, am grössten ist im Falle 1, am kleinsten im Falle 4. Nun nimmt auch die Menge des in der Diffusionsschicht abgeschiedenen Chlorsilbers von 1 nach 4 stark zu. Die Möglichkeit, dass dieses Chlorsilber an der Anode haftet, ist also nur dann vorhanden, wenn dessen Menge gering ist.

Übrigens wird, wenn $AgCl$ aus der Flüssigkeit an der Anode haftet, dessen Menge desto grösser sein, je dünner die Diffusionsschicht; denn dadurch findet die Abscheidung des Chlorsilbers mehr in der Nähe der Anode statt. In diesem Falle wird also eine Vergrösserung der Rührgeschwindigkeit nicht nur die Dauer der Analyse verkürzen, sondern auch die Genauigkeit vergrössern.

Nehmen wir nun an, dass die Menge $AgCl$, welche für die Analyse verloren geht, durch (27) dargestellt wird, so ist die hiermit korrespondierende Stromdichte durch (14) gegeben.

Das Verhältnis der Stromdichte, welche zur Bildung von $AgCl$ auf der Anode dient, zu derjenigen, welche $AgCl$ in der Flüssigkeit gibt, ist dann nach (13) und (14):

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{D_1 c_{1a}}{D_2 c_{2a}}. \tag{31}$$

Nennt man β den Anteil der totalen Stromdichte, welcher zur Bildung von $AgCl$ auf der Anode dient, so ist $d_1 = \beta d$ und $d_2 = (1 - \beta) d$, also:

$$\frac{\beta}{1-\beta} = \frac{D_1 c_{1a}}{D_2 c_{2a}}. \tag{32}$$

Da weiter $c_{1a} c_{2a} = L$, wird:

$$c_{1a} = \sqrt{\frac{L D_2 \beta}{D_1 (1-\beta)}} \text{ und } c_{2a} = \sqrt{\frac{L D_1 (1-\beta)}{D_2 \beta}}. \tag{20}$$

Durch Substitution dieser Werte in (17) erhält man:

$$d = \frac{1.117}{\delta}\left[D_1 C_1 - D_2 C_2 + \sqrt{L D_1 D_2 \frac{1-\beta}{\beta}} - \sqrt{L D_1 D_2 \frac{\beta}{1-\beta}}\right]. \tag{33}$$

In Fig. 5 ist β als Funktion von d gezeichnet worden. Bei einer kleinen Stromdichte ist β praktisch gleich Eins und bleibt nahezu konstant, bis bei einem gegebenen Wert von d β sehr schnell bis auf nahezu Null sinkt. Diese Stromdichte, unterhalb welcher β in der Nähe von Eins liegt, oberhalb welcher β in der Nähe von Null liegt, werden wir die kritische Stromdichte nennen. Den genauen Wert der kritischen Stromdichte findet man aus (33) für $\beta = 1/2$. Dann ist:

$$d_k = \frac{1.117}{\delta}[D_1 C_1 - C_2 D_2]. \tag{34}$$

Bei dieser Stromdichte ist der Anteil, welcher für $AgCl$-Bildung auf der Anode und in der Flüssigkeit gebraucht wird, gleich.

Wenn C_1 gross ist gegen C_2, wird d_k gegeben durch:

$$d_k = \frac{1.117}{\delta} D_1 C_1. \tag{35}$$

Dieselbe hängt also nur von der Konzentration der Chlorionen in der Lösung ab, wenn δ konstant ist. Die kritische Stromdichte ist daher, bei gleichem Werte von C_1, für alle Halogene nahezu die gleiche, weil D_1 für diese nur wenig verschieden ist.

Anders ist es, wenn C_1 klein ist, von der Grössenordnung von $\sqrt{L}$. Die kritische Stromdichte ist Null, wenn:

$$C_1 = C_2 \text{ oder } C_1 = \sqrt{L}\ (D_1 = D_2 \text{ gesetzt}).$$

In diesem Falle geht schon bei der allerkleinsten Stromdichte mehr



Halogensilber in Lösung, als sich auf die Anode niederschlägt. Dies wird der Fall sein, wenn bei $AgCl$ $C_1 = 10^{-5}$, bei $AgBr$ $C_1 = 10^{-6}$ und bei AgJ $C_1 = 10^{-8}$.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass man $AgCl$ bei einer Cl^--Konzentration 10^{-5} höchstens für die Hälfte auf die Anode niederschlagen kann. Dagegen wird AgJ bei der gleichen Jodionenkonzentration noch praktisch ausschliesslich auf die Anode niedergeschlagen, und erst wenn die Konzentration auf 10^{-8} sinkt, für die Hälfte in der Flüssigkeit.

Fig. 5.

Der Verlust bei der Analyse lässt sich am einfachsten aus Gleichung (31) ableiten, wenn c_{1a} und c_{2a} bekannt sind. Die Bestimmung des Anodenpotentials liefert nach (18) c_{2a}, und aus $c_{1a} c_{2a} = L$ erhält man dann c_{1a}. Kombiniert man (18) mit (17), so erhält man eine Beziehung zwischen dem Anodenpotential und der Stromdichte, und es lässt sich dann die Stromdichte, welche bei einem gegebenen Anodenpotential herrscht, ableiten.

In Fig. 6 ist eine Anzahl solcher Stromspannungskurven für $AgCl$ gezeichnet worden, für $C_1 = 10^{-2}$ bis $C_1 = 10^{-7}$.

Als Abszisse ist $^{10}\log c_{2a}$ ausgesetzt worden, als Ordinate die Stromdichte. Die Kurve für $C_1 = 10^{-2}$ steigt anfangs stark, biegt dann ziemlich plötzlich um, verläuft nahezu horizontal und steigt später wieder stärker.

Das erste Stück entspricht Stromdichten, bei welchen praktisch alles $AgCl$ auf die Anode niederschlägt; dort, wo die Kurve umbiegt, beginnt auch die Bildung von $AgCl$ in der Flüssigkeit bemerkbar zu

werden. Bei der vertikalen Gerade AB (für $c_{2a} = 10^{-5}$) ist die kritische Stromdichte erreicht und rechts von AB findet hauptsächlich Bildung von Chlorsilber in der Flüssigkeit statt.

Den gleichen Verlauf zeigt die Kurve für $C_1 = 10^{-3}$, die kritische Stromdichte ist hier ein Zehntel von derjenigen für $C_1 = 10^{-2}$. Bei $C_1 = 10^{-4}$ ist der genannte Verlauf noch eben bemerkbar, bei stärkeren Verdünnungen aber nicht mehr. Dies rührt daher, dass bei diesen grossen Verdünnungen fast kein $AgCl$ auf die Anode niederschlägt und nur Ag^+ in Lösung geht.

Nun muss nach (31), um den Verlust bei der Analyse möglichst klein zu halten, $\frac{c_{1a}}{c_{2a}}$ möglichst gross sein. Man wird also zweckmässig die Analyse unter Beobachtung des Anodenpotentials ausführen, wodurch c_{1a} und c_{2a} in jedem Momente bekannt sind. Die jeweilige Stromdichte liest man dann, bei bekanntem Werte von C_1, aus Fig. 6 ab.

Den relativen Fehler f_1, welcher bei der Analyse dadurch entsteht, dass sich Silber von der Anode löst und als $AgCl$ in der Flüssigkeit niederschlägt, findet man aus Gleichung (31). Dabei hat das Chlor, das sich auf die Anode niederschlägt, ein Gewicht von 35·5, während das Silber, das sich löst, zusammen mit dem Chlor, das in der Flüssigkeit ausfällt, ein Gewicht von 143·3 hat. Dadurch wird nach (31):

$$f_1 = \frac{143\cdot3}{35\cdot5} \cdot \frac{D_2}{D_1} \frac{c_{2a}}{c_{1a}} \qquad (36)$$

oder, mit grosser Annäherung:

$$f_1 = 4 \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{c_{1a}^2}. \qquad (37)$$

Hierzu kommt noch ein weiterer Fehler, weil am Ende der Analyse eine gewisse Menge Halogen in der Lösung verbleibt. Nennt man die Anfangskonzentration des Halogens C_{1b} und die Endkonzentration C_{1e}, so hat dieser zweite Fehler f_2 den relativen Wert:

$$f_2 = \frac{C_{1e}}{C_{1b}}. \qquad (38)$$

Der Gesamtfehler f wird also:

$$f = f_1 + f_2 = 4 \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{c_{1a}^2} + \frac{C_{1e}}{C_{1b}}. \qquad (39)$$

Für $AgBr$ soll der Faktor 4 durch 2·3 ersetzt werden, für AgJ durch 1·8.

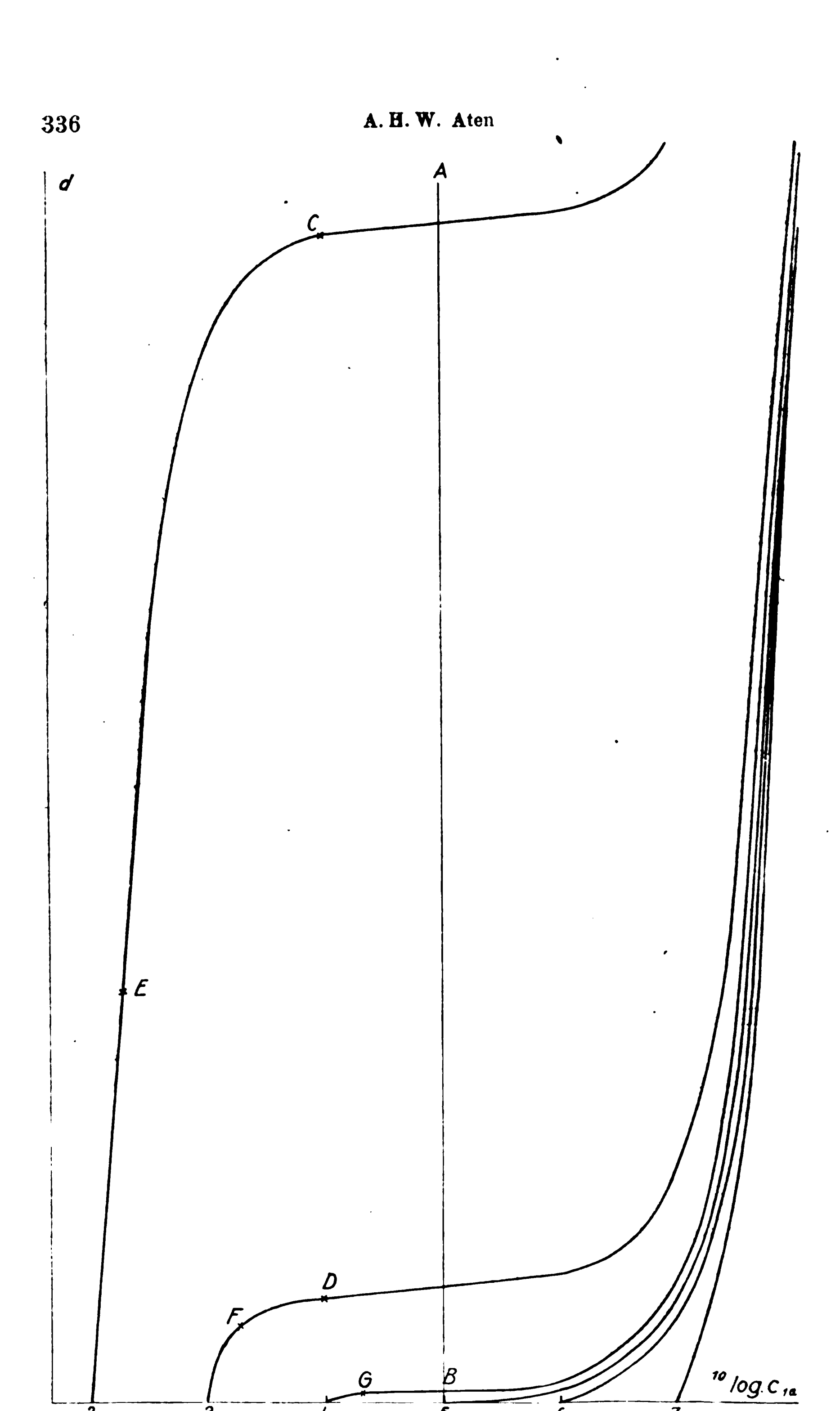


Fig. 6.

Man muss nun die Umstände so wählen, dass f einen möglichst kleinen Wert hat.

Hält man c_{1a} konstant, so bleibt f_1 während des ganzen Versuches konstant. Nun wird f_1 desto kleiner sein, je grösser c_{1a} ist, f_2 jedoch wird desto grösser sein, je grösser c_{1a}, denn C_{1e} muss jedenfalls grösser sein als c_{1a}.

Nehmen wir den extremen Fall, dass am Ende der Analyse $c_{1a} = C_{1e}$, so findet man aus (39) den kleinstmöglichen Fehler, indem man c_{1a} so wählt, dass $\frac{df}{dc_{1a}} = 0$ ist. Dafür muss, wenn man $D_1 = D_2$ setzt:

$$-\frac{8L}{c_{1a}^3} + \frac{1}{C_{1b}} = 0 \tag{40}$$

oder:

$$c_{1a} = 2L^{1/3} C_{1b}^{1/3}. \tag{41}$$

Der minimale Fehler f_m wird dann:

$$f_m = 3\left(\frac{L}{C_{1b}^2}\right)^{1/3}. \tag{42}$$

Derselbe ist desto kleiner, je grösser die Anfangskonzentration ist, und wenn man die verschiedenen Halogene miteinander vergleicht, je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist.

In Tabelle 1 sind die kleinstmöglichen Fehler f_m für verschiedene Anfangskonzentrationen berechnet worden, für $AgCl$, $AgBr$ und AgJ. c_{1a} ist der Wert der Halogenionenkonzentration, welche während der ganzen Versuchsdauer an der Anode bestehen muss.

Tabelle 1.

	$AgCl$, $L = 10^{-10}$		$AgBr$, $L = 10^{-12}$		AgJ, $L = 10^{-16}$	
C_{1b}	f_m	c_{1a}	f_m	c_{1a}	f_m	c_{1a}
1	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-4}	$3\ .10^{-4}$	2.10^{-4}	$1{\cdot}3.10^{-5}$	9.10^{-6}
10^{-1}	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-4}	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-5}	$6\ .10^{-5}$	4.10^{-6}
10^{-2}	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-4}	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-5}	$3\ .10^{-4}$	2.10^{-6}
10^{-3}	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-5}	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-5}	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-7}
10^{-4}	—	—	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-6}	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-7}
10^{-5}	—	—	—	—	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-7}
10^{-6}	—	—	—	—	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-8}

Die Stromdichte während der Analyse findet man aus Fig. 6. Hält man z. B. c_{1a} auf 10^{-4} und ist $C_b = 0{\cdot}01$, so wird am Anfang der Analyse die Stromdichte durch C dargestellt. Ist die Konzentration der Chlorionen in der Lösung auf 0·001 gesunken, so ist die Stromdichte D usw.

Wie die Tabelle zeigt, lässt sich in allen Fällen eine hinreichende Genauigkeit erreichen, wenn $C_{1b} = 1$ ist. Um aus einer so konzentrierten Lösung alles Halogen niederzuschlagen, ist jedoch eine Anode von grosser Oberfläche erforderlich. Man wählt daher gewöhnlich eine verdünntere Ausgangslösung, z. B. 0·01-norm. In diesem Falle ist für $AgCl$ die erreichbare Genauigkeit nur 3%. Es ist dann vorteilhafter, die Analyse anders zu leiten, nicht so, dass c_{1a} fortwährend konstant bleibt, sondern in der Weise, dass c_{1a} anfangs grösser ist, und während der Analyse sinkt. Man kann z. B. die Stromdichte so regulieren, dass $c_{1a} = n C_1$, wo n eine Konstante ist, kleiner ist als Eins.

Dann ist:

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{n^2 C_1^2}. \tag{43}$$

Der Wert von $\frac{d_2}{d_1}$ ist nun am Anfange der Analyse, wo C_1 gross ist, kleiner als nachher, wenn C_1 kleiner geworden ist.

Der Mittelwert von $\frac{d_2}{d_1}$ während der Analyse ist:

$$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)_M = \frac{\int\limits_{C_{1b}}^{C_{1e}} \frac{D_2}{D_1} \frac{L}{n^2 C_1^2} dC_1}{C_{1b} - C_{1e}} \tag{44}$$

oder:

$$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)_M = \frac{D_2}{D_1} \frac{L}{n^2} \cdot \frac{1}{C_{1b} C_{1e}}. \tag{45}$$

Wo C_{1b} und C_{1e} die Konzentration der Chlorionen am Anfang und am Ende der Analyse bedeuten.

Der Fehler f_1 wird daher für Chlorsilber, wenn man $D_2 = D_1$ setzt:

$$f_1 = 4 \frac{L}{n^2} \frac{1}{C_{1b} C_{1e}} \tag{46}$$

und der ganze Fehler f:

$$f = 4 \frac{L}{n^2} \cdot \frac{1}{C_{1b} C_{1e}} + \frac{C_{1e}}{C_{1b}}. \tag{47}$$

Jetzt wird die günstigste Endkonzentration:

$$C_{1e} = \frac{2}{n} \sqrt{L} \tag{48}$$

und der kleinstmögliche Fehler:

$$f_m = \frac{4 \sqrt{L}}{n C_{1b}}. \tag{49}$$

Derselbe ist desto kleiner, je grösser n und C_{1b} und je kleiner $\sqrt{L}$ ist. Die günstigste Endkonzentration ist für alle Werte von C_{1b} die gleiche.

Man kann jedoch n nicht allzu wenig von Eins verschieden nehmen, weil dadurch die zur Ausführung des Versuches nötige Zeit sehr gross wird.

Setzen wir $n = 0{\cdot}5$, so wird:

$$f_m = \frac{8\sqrt{L}}{C_{1b}}. \tag{50}$$

In Tabelle 2 sind die Werte von f_m und C_{1e} für verschiedene Anfangskonzentrationen für $AgCl$, $AgBr$ und AgJ zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$AgCl,\ L = 10^{-10}$		$AgBr,\ L = 10^{-12}$		$AgJ,\ L = 10^{-16}$	
C_{1b}	f_m	C_{1e}	f_m	C_{1e}	f_m	C_{1e}
1	8.10^{-5}	4.10^{-5}	6.10^{-6}	3.10^{-6}	3.10^{-8}	2.10^{-8}
10^{-1}	8.10^{-4}	—	6.10^{-5}	—	3.10^{-7}	—
10^{-2}	8.10^{-3}	—	6.10^{-4}	—	3.10^{-6}	—
10^{-3}	8.10^{-2}	—	6.10^{-3}	—	3.10^{-5}	—
10^{-4}	—	—	6.10^{-2}	—	3.10^{-4}	—
10^{-5}	—	—	—	—	3.10^{-3}	—
10^{-6}	—	—	—	—	3.10^{-2}	—

Vergleicht man die Werte von Tabelle 2 und 1, so zeigt sich, dass die Resultate nach der letztgenannten Methode beträchtlich genauer sind, besonders bei grossen Anfangskonzentrationen. Für $C_{1b} = 1$ wird es möglich sein, die Bestimmung des Chlors mit einem Fehler von weniger als $0{\cdot}01\,\%$ auszuführen, und bei den anderen Halogenen kann der Fehler noch geringer sein. Die Stromdichte wird bei diesem Verfahren für aufeinanderfolgende Konzentrationen durch EFG in Fig. 6 dargestellt.

Wie bemerkt, hängt die Versuchsdauer von dem Werte von n ab. Die Zeit lässt sich folgenderweise berechnen. Wenn man mit einer Stromdichte arbeitet, die kleiner ist als die kritische, wie in Wirklichkeit stets der Fall sein muss, wird die Stromdichte, da C_2 und c_{2a} klein gegen C_1 und c_{1a} sind, mit grosser Annäherung gegeben durch:

$$d = 1{\cdot}117\,\frac{D_1}{\delta}\,(C_1 - c_{1a}). \tag{51}$$

Ist die total anwesende Menge Halogen m, so ist deren Abnahme pro Sekunde gleich der Stromstärke dividiert durch 96500, also:



$$-\frac{dm}{dt} = \frac{Od}{96500}, \tag{52}$$

wenn O die Oberfläche der Anode ist.

Ist das Volumen der Lösung V, so ist $m = VC_1$, also:

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{OD_1}{86400\,\delta\,V}(C_1 - c_{1a}). \tag{53}$$

Arbeitet man nach der ersteren Methode, wo c_{1a} konstant ist, so wird:

$$t_1 = \frac{2.10^5\,\delta\,V}{OD_1}\,{}^{10}\log\frac{C_{1b} - c_{1a}}{C_{1e} - c_{1a}}. \tag{54}$$

Nach der letzteren Methode, wo $c_{1a} = nC_1$, wird:

$$t_2 = \frac{2.10^5\,\delta\,V}{OD_1(1-n)}\,{}^{10}\log\frac{C_{1b}}{C_{1e}}. \tag{55}$$

Diese Gleichungen sind nicht streng richtig, weil die wirksame Oberfläche der Anode nicht konstant ist, sondern sich während der Analyse verringert, indem dieselbe zum Teil mit $AgCl$ bedeckt wird. Sie können aber dienen zur Vergleichung der Zeiten, welche nach den beiden genannten Methoden erforderlich sind.

Selbstverständlich kann man nach (54) das Halogen nicht so weit abscheiden, dass $C_{1e} = c_{1a}$, denn dazu wäre eine unendlich lange Zeit nötig.

Nehmen wir an, dass die Analyse unterbrochen wird, wenn $C_{1e} = 2c_{1a}$, so ergibt sich für das Verhältnis $t_2 : t_1$, wenn $C_{1b} = 1$:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{1}{1-n}\,\frac{{}^{10}\log c_{1a}}{{}^{10}\log C_{1e}}. \tag{56}$$

Nach Tabelle 1 ist der günstigste Wert von c_{1a} 9.10^{-4}, nach Tabelle 2 für C_{1e} 4.10^{-5}. Für $n = 0{\cdot}5$ wird dann $\frac{t_2}{t_1}$ etwa 3. Die Analyse dauert also nach der zweiten Methode etwa dreimal so lange als nach der ersteren. Dafür ist auch die erreichte Genauigkeit etwa 30 mal so gross.

Die hier gegebenen theoretischen Betrachtungen lassen sich am besten auf die Untersuchungen von Goldbaum[1]) anwenden, und auf diejenigen von Reedy[2]), welche letztere übrigens nicht mit Rücksicht auf die analytische Bestimmung der Halogenen ausgeführt worden sind.

[1]) Loc. cit.

[2]) Amer. Journ. of Science. [4] **40**, 281, 400 (1915).



Reedy bestimmte den Fehler der Analyse, wenn aus verdünnt saurer Lösung die Halogene so weit niedergeschlagen werden, bis 0·1 mg in 200 ccm der Lösung zurückbleibt. Er regulierte die Stromstärke so, dass vom Anfang an c_{1a} den Wert von 0·1 mg in 200 ccm hatte, das ist für Chlor $c_{1a} = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-5}$, für Brom $0{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$, für Jod $0{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}$.

Er fand bei *AgCl* einen Verlust von 20%, bei *AgBr* von 0·8%, bei *AgJ* von 0·2%.

Man berechnet für *AgCl* nach (39) eine Gewichtsabnahme der Anode statt einer Zunahme, für *AgBr* einen Fehler von 1·1%, für *AgJ* von 0·2%.

Der gefundene und der berechnete Fehler stimmen gut bei *AgBr* und *AgJ*, bei *AgCl* nicht. Dies kann daran liegen, dass, wenn c_{1a} wenig von $\sqrt{L}$ verschieden ist, ein kleiner Unterschied in c_{1a} einen grossen absoluten Unterschied in f gibt. Um zu einem Fehler von 20% zu kommen, muss man annehmen, dass $c_{1a} = 4 \,.\, 10^{-5}$ war. Dass der Fehler bei *AgCl* so gross ist, liegt an den Umständen, unter welchen Reedy arbeitete. Erstens war die Anfangskonzentration seiner Lösungen sehr gering, nur etwa $2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$. Hierdurch wird der kleinstmögliche Fehler bei konstantem Anodenpotential nach (42) etwa 7·5%. Dazu muss c_{1a} auf $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-4}$ gehalten werden, es war also der Wert von c_{1a} bei Reedys Versuchen zu niedrig. Zweitens wäre es zweckmässiger gewesen nach der zweitgenannten Methode zu arbeiten, dann hätte nach (50) der kleinstmögliche Fehler etwa 3% betragen. Reedy bemerkt zu diesen Ergebnissen: „The anode potential of silver can not be raised high enough to deposit all of the chlorine without silver beginning to dissolve. For this reason, the estimation of chlorine on silveranodes can not be an accurate and trustworthy method.“ Diese Bemerkung ist grundsätzlich richtig, denn es geht stets etwas Silber in Lösung. Dessen Menge ist jedoch bei günstigen Versuchsbedingungen so gering, dass der hierdurch verursachte Fehler zu vernachlässigen ist.

Dass die Bestimmung des Chlors als *AgCl* bei richtiger Ausführung ganz genaue Resultate liefert, ist schon von Goldbaum experimentell bewiesen worden.

Angaben über das Anodenpotential liegen hier nicht vor, es ist daher nicht möglich zu entscheiden, in welcher Weise c_{1a} während der Analyse variierte. Die Anfangskonzentration war etwa 1, die Endkonzentration etwa $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$. Der Fehler in der Gewichtszunahme der Anode war etwa $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$. Dieser Fehler ist geringer, als sich bei konstantem Anodenpotential erreichen lässt (Tabelle 1), man muss also schliessen, dass Goldbaum nach der zweiten Methode gearbeitet hat, und dass c_{1a} während der Analyse sank und stets nicht zu sehr von C_1 ver-

schieden war. Man berechnet dann mit (46) für f_1 etwa 10^{-5}, für f_2 $1{\cdot}5 . 10^{-4}$.

Der Fehler bei der Analyse entstand also praktisch ausschliesslich dadurch, dass eine geringe Menge Chlor in Lösung blieb. Das Resultat wurde durch Goldbaum noch dadurch korrigiert, dass er das in Lösung gebliebene Chlor nephelometrisch bestimmte, und die korrigierte Zahl kann daher auf 10^{-5} genau veranschlagt werden.

Tatsächlich sind die Abweichungen, welche Goldbaum bei seinen verschiedenen Versuchen fand, nicht grösser als $2 . 10^{-5}$.

Man kann es daher experimentell wie theoretisch als bewiesen betrachten, dass die elektrolytische Halogenbestimmung zu den genauesten analytischen Methoden gehört.

Dazu sei bemerkt, dass unter Umständen die Methode etwas genauer sein kann, als hier berechnet wurde. Erstens besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Chlorsilbers, das in der Diffusionsschicht niederschlägt, an der Anode haften bleibt.

Zweitens wird die Flüssigkeit bei der üblichen Arbeitsweise etwas alkalisch, wodurch sich $AgOH$ auf der Anode bildet, und der Silberverlust der Anode verringert wird. Durch Erhitzen kann man das $AgOH$ auf der Anode zerstören, und dieselbe erhält dadurch ihr richtiges Gewicht.

In vielen Fällen hat man mit Lösungen von Halogeniden gearbeitet, die keinen zweiten Elektrolyten enthielten. Dann ist nicht bloss mit der Diffusion der Ionen, sondern auch mit deren Wanderung zu rechnen. Doch wird dieser Umstand auf die erreichbare Genauigkeit wenig Einfluss haben, weil diese durch die Konzentration der Halogenionen an der Anode bestimmt wird. Die Stromdichte jedoch, welche zu einem gegebenen Anodenpotential gehört, wird grösser sein, wenn das Chlorion gegen den Strom wandert, als wenn es nur durch Diffusion an die Anode gelangt.

Von den in Fig. 6 gezeichneten Stromspannungskurven ist von Reedy eine bestimmt worden, und zwar für KJ in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Die Kurve stimmt in ihrer Form mit derjenigen von Fig. 6 überein. Es schien jedoch erwünscht, den Verlauf der Stromspannungskurven für die verschiedenen Halogenen und bei verschiedenen Konzentrationen zu kennen. Daher wurde eine Silberelektrode von etwa 9 qcm, die mit einer dünnen Schicht Silberhalogenid bedeckt war, in 0·1-norm. Schwefelsäure gebracht, die wechselnde Mengen KCl, KBr und KJ enthielt. Es wurde kräftig gerührt und das Anodenpotential als Funktion der Stromdichte bestimmt.

In Fig. 7, 8 und 9 sind die so gefundenen Kurven gezeichnet worden. Ihre Form und Lage ist mit der Theorie im Einklang, insofern als die Mitte des horizontalen Stückes bei $c_{1a} = \sqrt{L}$ liegt.

Die hierzu gehörende Stromdichte ist die kritische Stromdichte, dieselbe zeigt sich, wie es die Theorie verlangt, proportional der Konzentration des Halogens. Die gefundenen Stromspannungskurven weichen insofern von der theoretischen ab, als die gefundenen Kurven bei kleinen Stromdichten etwas flacher verlaufen, als die Theorie erwarten lässt.

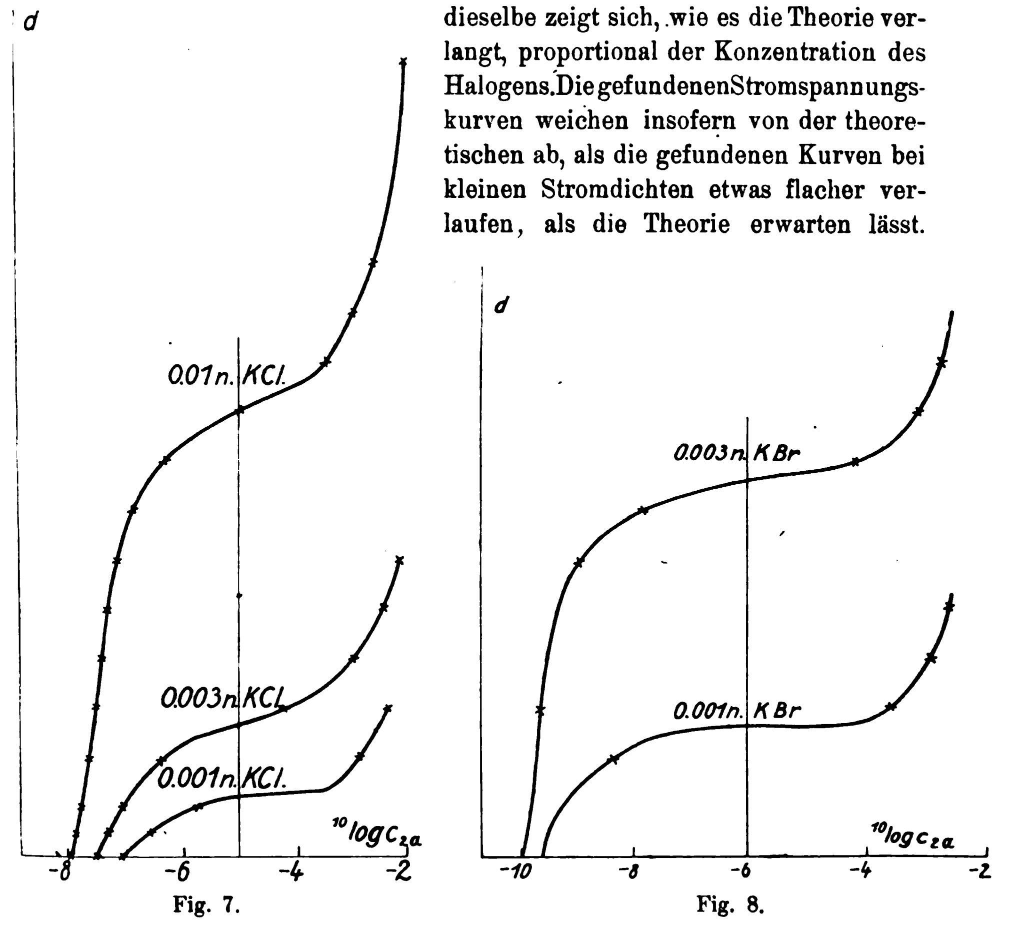


Fig. 7.

Fig. 8.

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber mit Hilfe der Diffusionstheorie von Nernst entwickelt.

Es wurde der Verlauf der Diffusionskurven der Silber- und Halogenionen in der Diffusionsschicht berechnet, sowie die Menge des Halogensilbers, welche sich in der Flüssigkeit niederschlägt und deren Verteilung über die Diffusionsschicht.

Die Form der theoretischen Stromspannungskurve für eine Silber-

anode in der Lösung eines Halogenids wurde bestimmt, und der Anteil der Stromdichte, welcher zur Bildung von Silberhalogenid auf der Anode und in der Flüssigkeit dient.

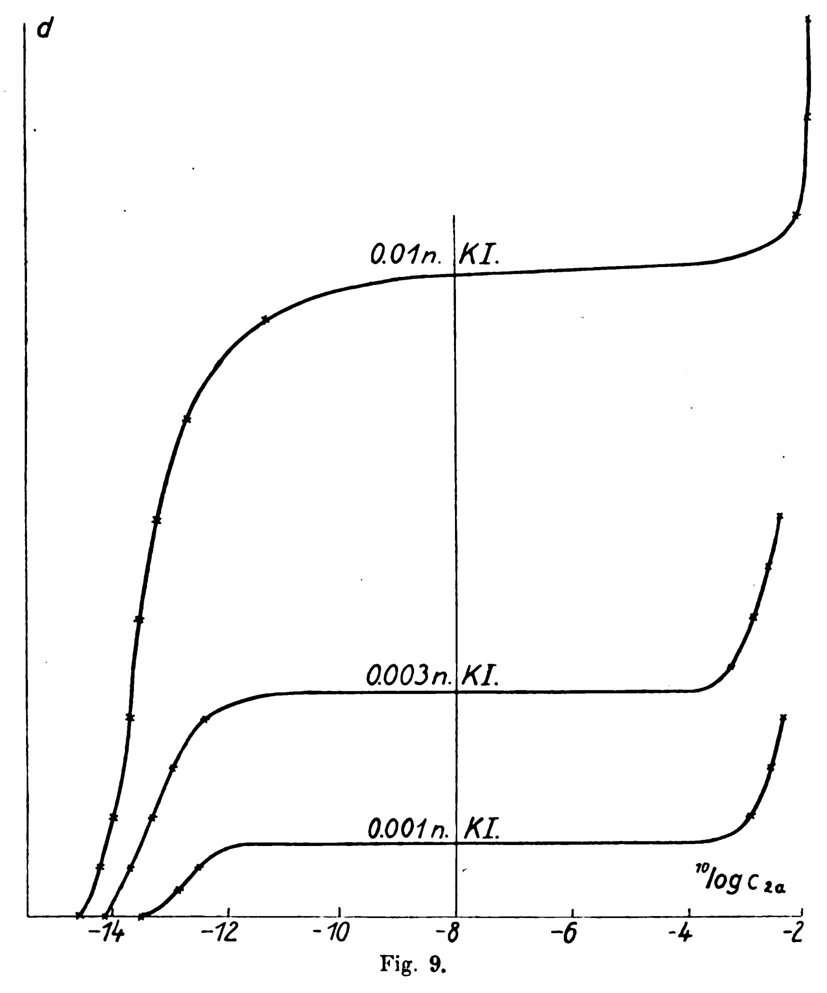


Fig. 9.

Aus dem Verhältnis dieser beiden Anteile wurde der kleinstmögliche Fehler bei der Analyse abgeleitet. Dabei zeigte sich, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen die Bestimmung des Chlors, und um so mehr der anderen Halogene, recht genau ist.

Es wurden die Stromspannungskurven für Chloride, Bromide und Jodide mit einer Silberanode experimentell bestimmt, und eine hinreichende Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, Januar 1917.

Über Quecksilberjodid. III.

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 16.)

Wie schon früher[1]) ausführlich besprochen wurde, zeigt Jodquecksilber eine sehr eigentümliche Erscheinung, welche darin besteht, dass, nachdem die rote Phase bei 127° in die gelbe umgewandelt ist, der Stoff bis ca. 180° gelb bleibt, aber darauf allmählich immer deutlicher rot gefärbt wird und bei + 255·5° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt.

Dieses Verhalten, kombiniert mit der Tatsache, dass der Dampf lichtgelb ist, sagt uns also, dass bei dem Dreiphasengleichgewicht Fest-Flüssigkeit-Dampf, die feste Phase, was die Zusammensetzung anbelangt, zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit gelegen ist. Auf Grund dieser Tatsachen wurde eine Pseudofigur abgeleitet, welche einerseits obengenannten Umständen Rechnung trug, andererseits auf einfache Weise erklärte, warum bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes die gelbe Modifikation immer am ersten auftritt.

Ungeachtet dessen enthielt die abgeleitete Figur eine Schwierigkeit, welche nicht allein von mir, sondern auch von anderen gefühlt wurde, und mir die Überzeugung gab, dass die entworfene Vorstellung einigermassen abgeändert werden müsste, aber auf welche Weise, konnte noch nicht angegeben werden.

Die Schwierigkeit bestand darin, dass angenommen wurde, dass oberhalb des Umwandlungspunktes die gelben, rhombischen Mischkristalle sich kontinuierlich in die roten tetragonalen umwandeln.

Wie in der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand mitgeteilt wurde, hatte Dr. A. L. W. E. van der Veen auf meine Veranlassung mit dem kristallographischen Studium des Quecksilberjodids in der Hoffnung angefangen, dass dieses Studium die Lösung der obengenannten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 365 (1915).



Schwierigkeit geben würde. Dieses ist in der Tat der Fall gewesen. Mittels einer besonderen Sublimationseinrichtung gelang es Dr. van der Veen[1]) oberhalb 127° 2 cm lange Kristalle der gelben Modifikation zu erhalten und ein einziges Kristall bei verschiedenen Temperaturen mit grosser Genauigkeit mikroskopisch zu untersuchen. Dabei stellte es sich heraus, dass das anfangs gelbe Kristall oberhalb 200° allmählich eine orange Farbe annahm, welche fortwährend tiefer wurde, aber nicht in rot überging, wie aus dem Versuch mit dem pulverförmigen HgJ_2 geschlossen wurde. Das deutlich orange gefärbte Kristall bildete bei der Schmelztemperatur eine dunkelrote Flüssigkeit. Mit vollkommener Sicherheit konnte hierbei konstatiert werden, dass die Farbeänderung von Gelb in Orange vollkommen kontinuierlich stattfand und nicht mit einer Änderung der Kristallform verbunden ist, so dass die Annahme eines kontinuierlichen Übergangs von rhombisch in tetragonal zwischen 127 und 255·5° verfallen muss. Aus dem Studium Dr. van der Veens folgt also:

1. Dass das innerliche Gleichgewicht zwischen 127 und 255·5° sich sehr merkbar nach der Seite der β-Komponente verschiebt, aber die Farbe beweist, dass die Verschiebung nicht so stark ist, dass die Zusammensetzung der roten Modifikation erreicht wird.

2. dass diese mit einer Farbeänderung verbundene kontinuierliche Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts nicht mit einer Änderung der Kristallform verbunden ist.

Diese neuen Resultate machten es notwendig, die gegebenen Darstellungen des pseudo- und des unären Systems abzuändern. Auf diese Weise gezwungen, das Problem des Jodquecksilbers nochmals zu überlegen, fand ich, dass die Lösung schliesslich sehr einfach ist. Eine der Eigentümlichkeiten, welche das System HgJ_2 zeigt, besteht darin, dass, wie schon gesagt, bei dem Tripelpunkt Fest-Flüssigkeit-Dampf die Zusammensetzung des festen Stoffes zwischen derjenigen des Dampfes und der Flüssigkeit liegt, während die Flüssigkeit diejenige Komponente am meisten enthält, deren Konzentration in der festen roten Modifikation am grössten ist.

Bis heute war diese Lage in einem binären System, in welchem keine Verbindung auftritt, noch nicht gefunden, obwohl sie ohne Zweifel mehr vorkommen wird. Augenblicklich ist sie aber eine sehr ungewöhnliche und dieser ist es denn auch zuzuschreiben, dass bei der Darstellung der ursprünglichen Figur nicht sofort an eine andere mögliche Lösung gedacht wurde, welche alle Vorteile der gegebenen besitzt,

[1]) Kon. Akad. v. Wet. **29**, 1557 (1916).

während die Beschwerden, welche gegen die entworfene Darstellung angeführt werden konnten, doch nicht bestehen.

Fangen wir mit der einfachsten Darstellung an, so können wir den T, x-Durchschnitt der Raumdarstellung bei einem konstanten Druck betrachten, und zwar bei einem solchen Druck, dass eine Koexistenz mit Dampf nicht mehr vorkommt.

Es gibt jetzt zwei Möglichkeiten, und die erste, welche ich hier besprechen will, ist diese, dass die $(T, x)_p$-Figur die Gestalt besitzt, welche hier in schwachen Linien angegeben worden ist. Die Pseudokomponenten αHgJ_2 und βHgJ_2 geben also Mischkristalle, aber die Mischung ist beschränkt und ein kontinuierlicher Übergang zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallform findet also nicht statt.

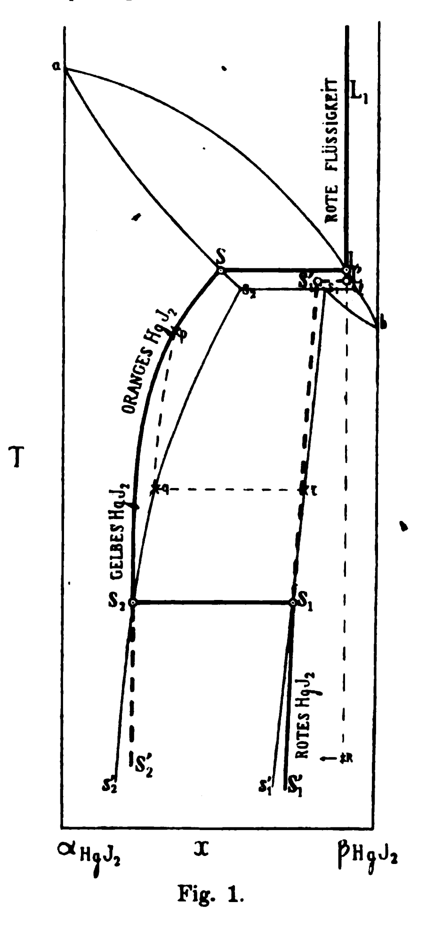


Fig. 1.

Die Lage des unären Systems in diesem Durchschnitt ist durch starke Linien angegeben, so dass der Zusammenhang zwischen dem pseudobinären und unären System sofort deutlich hervortritt.

Das innerliche Gleichgewicht in der roten tetragonalen Modifikation wird unterhalb des Umwandlungspunktes durch die Linie $S_1'S_1$ angegeben. Das innerliche Gleichgewicht in der rhombischen Modifikation, welche zwischen 127 und 255·5° von Gelb kontinuierlich in Orange übergeht, wird durch die Linie S_2S angegeben. Diese Linie biegt sich ziemlich dicht unterhalb des Schmelzpunktes sehr merkbar nach rechts, welches aussagt, dass die unäre Mischkristallphase bei Temperaturerhöhung reicher wird an der β-Pseudokomponente.

Wenn das Quecksilberjodid schmilzt, liegt seine Zusammensetzung zwischen derjenigen der gelben und roten Modifikation bei dem Umwandlungspunkt.

Die gebildete Flüssigkeit ist sehr weich an der β-Komponente, welches mit der Tatsache stimmt, dass die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt ist. Das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase oberhalb des Schmelzpunktes ist mit der Linie LL_1 angedeutet.

Die Möglichkeit des Auftretens von roten Mischkristallen oberhalb des Umwandlungspunktes durch plötzliche Abkühlung des HgJ_2

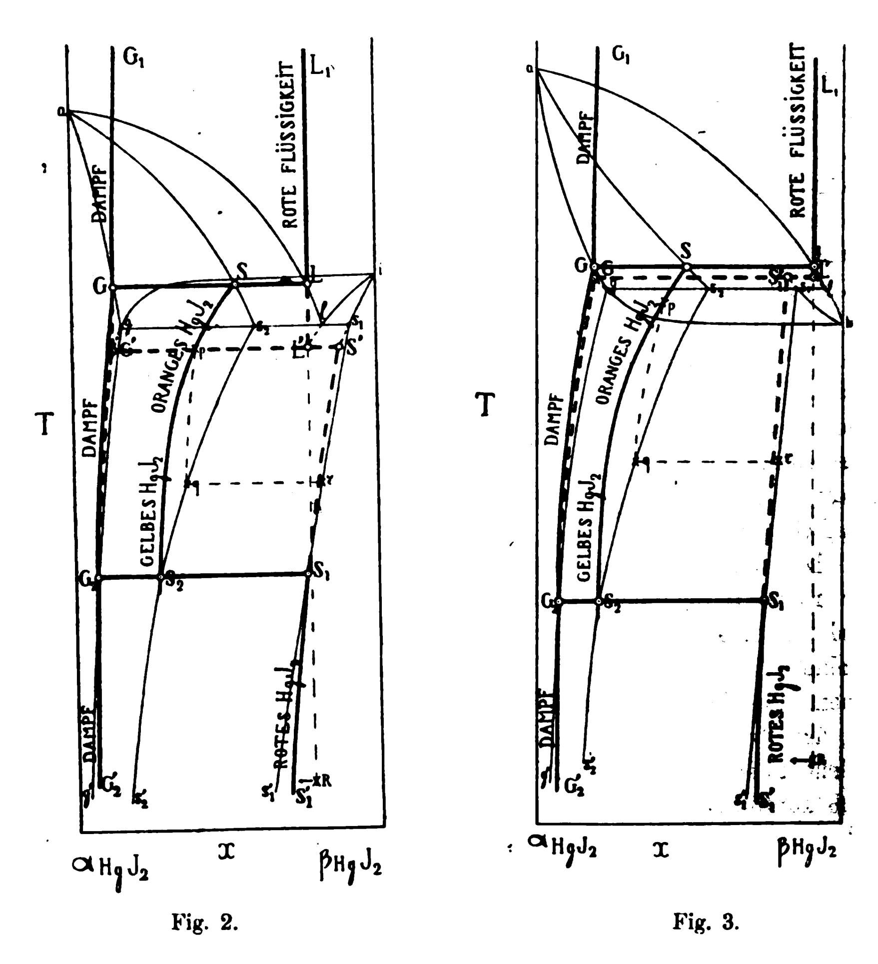


Fig. 2. Fig. 3.

von z. B. 210° auf 130° ist auch aus dieser Figur sofort einzusehen, wie auch die direkte Bildung der roten Modifikation durch Abschrecken von geschmolzenem Quecksilberjodid mittels einer Mischung von Kohlendioxyd und Alkohol.

Dieses genügt, um einzusehen, dass die hier gegebene Figur den beobachteten Erscheinungen vollkommen Rechnung trägt.

Um auch diejenigen Erscheinungen erklären zu können, welche bei Anwesenheit von dampfförmigem HgJ_2 auftreten, müssen wir auch die T, x-Projektion der Dreiphasenstreifen des Pseudosystems angeben, sowie die Lage des unären Systems in dieser Projektion.

Bei dieser Darstellung tritt die ungewöhnliche Lage des Systems HgJ_2 am deutlichsten zutage.

Der Dampf, welcher im Tripelpunkt mit der orange-festen Phase und der dunkelroten Flüssigkeit koexistiert, ist leicht gelb gefärbt. Der Dampf enthält also beinahe ausschliesslich die Komponente αHgJ_2 und deshalb liegen die Dampflinien so, wie hier in Fig. 2 angegeben worden ist. Diese ist in der Tat eine ungewöhnliche Lage, welche aber, wie schon gesagt, ohne Zweifel mehr vorkommen wird. Die Dampflinien des unären Systems sind ebenso wie die Linien für die festen unären Phasen und diejenigen für die unäre flüssige Phase durch starke Linien angedeutet. Die Richtung der Dampflinien und der Flüssigkeitslinien im unären System ist noch unsicher. War βHgJ_2 ein Polymer von αHgJ_2, so würde das innerliche Gleichgewicht im Dampfe sich bei Temperaturerhöhung nach links verschieben, doch dass sich dieser Fall hier hervortut, ist nicht wahrscheinlich, weil, wie gesagt, die Flüssigkeit bei der Tripelpunktstemperatur reicher ist an der β-Komponente als die koexistierende feste Phase.

Es scheint also, dass sich hier eine Art Isomerie vortut. Dieses ist jedoch ein Problem, welches erst in der Zukunft gelöst werden kann. Augenblicklich können wir aber zufrieden sein, eine Darstellung gefunden zu haben, welche die beobachteten Erscheinungen auf äusserst einfache und plausible Weise erklärt.

Ich habe in dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass es zwei Möglichkeiten gibt, von welchen die erste hier besprochen wurde. Die zweite weicht nur darin von der ersten ab, dass die Schmelzfigur ein Eutektikum besitzt.

Fig. 2 zeigt für diesen Fall die T, x-Projektion der Dreiphasenstreifen des Pseudosystems mit den Zweiphasenstreifen des innen liegenden unären Systems. Diese Figur, welche ohne weiteres deutlich ist, repräsentiert ebenfalls einen bis heute noch nicht betrachteten Fall, wobei auf dem einen Dreiphasenstreifen für $S + L + G$ die feste Phase zwischen den zwei anderen Phasen liegt, während die Lage auf dem anderen Dreiphasenstreifen die gewöhnliche ist. Es besteht vorläufig kein Grund, die eine Darstellung der anderen vorzuziehen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass, wie bekannt, HgJ_2 bei höheren Temperaturen sich merkbar in HgJ_2 und J_2 spaltet. Es

ist hier von dieser Spaltung abgesehen, weil sie hier offenbar für die Erscheinung der Allotropie nicht essentiell ist.

Zusammenfassung.

Auf Grund neuerer Untersuchungen ist die Darstellung des Systems HgJ_2 abgeändert worden, wobei die früheren Beschwerden ganz weggefallen sind und ein allerdings befriedigender Anschluss an die beobachteten Erscheinungen erhalten ist.

Amsterdam, Anorgan.-Chemisches Laboratorium der Universität.
19. September 1916.

Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässeriger Lösung[1].

Von

A. Massink.

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 16.)

Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Schreinemakers und Hoenen[2]) und de Waal[3]) ist ein Anfang gemacht bezüglich der Kenntnis der Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten der Alkalimetalle, insoweit man NH_4 mit einem Metalle vergleichen darf.

Von mir sind diese Untersuchungen auf die Metalle K, Li, Na und Cu erweitert.

Um zu wissen, ob es vielleicht in dem quaternären Systeme $NaNO_3—Na_2SO_4—Cu(NO_3)_2—CuSO_4—H_2O$ andere Verbindungen gibt als in den vier ternären Systemen, welche dem quaternären zugrunde liegen, wurde auch dieses System bei 20° untersucht.

Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der untersuchten Systeme und der Temperaturen, welche innegehalten wurden.

a) Ternäre Systeme.

Nr.	Komponenten	Temperatur
1.	$(NH_4)_2SO_4 . NH_4NO_3 . H_2O$	0°, 30°, 70° [2]) [3])
2.	$K_2SO_4 . KNO_3 . H_2O$	35°
3.	$Li_2SO_4 . LiNO_3 . H_2O$	25°, 35°
4.	$CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$	20°, 35°
5.	$CuSO_4 . Cu(NO_3)_2 . H_2O$	20° [4])
6.	$Cu(NO_3)_2 . NaNO_3 . H_2O$	20°
7.	$Na_2SO_4 . NaNO_3 . H_2O$	10°, 20°, 25°, 30°, 34°, 35°

b) Quarternäres System.

8.	$CuSO_4 . Cu(NO_3)_2 . NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$	20°

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers (Leiden 1913), infolge besonderer Verhältnisse erst jetzt veröffentlicht.

[2]) Chem. Weekbl. 6, 51 (1909).

[3]) Proefschrift Leiden (1910).

[4]) J. Koppel, Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 1 (1903).

Im Systeme 7 wurden nicht bei allen genannten Temperaturen die Isothermen vollständig bestimmt, sondern, wie später beschrieben werden wird, bei 30° und 34° nur diejenigen Teile, welche im Zusammenhang mit den Isothermen von 25° und 35° wichtig sind.

Was die graphische Darstellung betrifft, so wurden die Gleichgewichte der ternären Systeme durch ein gleichseitiges Dreieck dargestellt, wobei die Zusammensetzung durch Gewichtsprozente angegeben ist; für das quaternäre System wurde die von Schreinemakers[1]) schon vielfach verwendete Methode angewandt.

Durch Anwendung der „Restmethode"[2]) Schreinemakers' habe ich die Zusammensetzung der festen Phasen, welche mit einer Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht war, ermittelt.

Das Gleichgewicht wurde erreicht durch Schütteln der Komponenten in kleinen Flaschen in einem Thermostat mit Toluolregulator.

Alle gebrauchten Salze waren „pro Analysi"-Produkte von Merck, mit Ausnahme von $Cu(NO_3)_2$, $LiNO_3$ und Li_2SO_4, die einer weiteren Reinigung unterworfen wurden.

Für die Analyse wurden die folgenden Methoden befolgt:

In den Systemen 2, 3 und 7 wurde das Sulfat als $BaSO_4$ bestimmt, nach Umsetzung der Nitrate in Chloride mittels HCl. Das Nitrat wurde entweder direkt bestimmt als NH_4 durch Reduktion mittels Aluminiumgries (Merck) und KOH, oder indirekt durch Abrauchen mit H_2SO_4.

Im Systeme 4:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch als $BaSO_4$.

Im Systeme 5:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch und bisweilen
- c) NO_3-Gehalt als NH_4 durch Reduktion.

Im Systeme 6:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) NO_3-Gehalt als NH_4.

Im Systeme 8:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch,
- c) NO_3-Gehalt als NH_4.

---

[1]) Arch. Néerland des Sc. ex. et nat. Sér. II, Tome XV, 1910, S. 113.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 81 (1893).



Das System $(NH_4)_2SO_4—NH_4NO_3—H_2O$.

Wie einleitend gesagt, war dieses System schon von Schreinemakers und Hoenen bei 30°, von de Waal bei 0° und 70° untersucht worden. Bei diesen drei Temperaturen ergab sich die Existenz folgender Doppelsalze:

$$D_{1.2} = (NH_4)_2SO_4 . 2\,NH_4NO_3,$$
$$D_{1.3} = (NH_4)_2SO_4 . 3\,NH_4NO_3.$$

Näheres vgl. oben loc. cit.

Das System $K_2SO_4—KNO_3—H_2O$.

Dieses System habe ich bei 35° untersucht. Es ergab sich, dass nur K_2SO_4 und KNO_3 als feste Phasen auftreten.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der von mir bestimmten Isotherme.

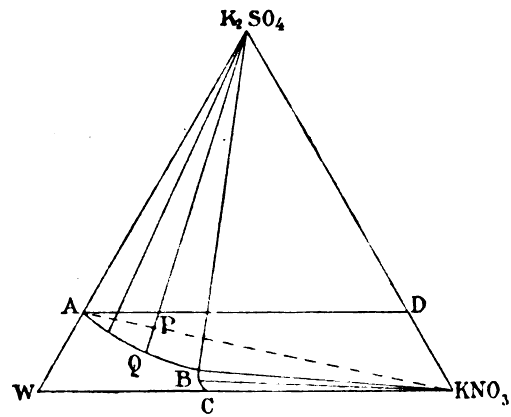


Fig. 1.

Tabelle 1.

System $K_2SO_4—KNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 1).

Nr.	Komplex % K_2SO_4	Komplex % KNO_3		Lösung % K_2SO_4	Lösung % KNO_3	Rest % K_2SO_4	Rest % KNO_3	Feste Phase
1	—	—	(A)	12·17	0	—	—	K_2SO_4
2	33·88	11·57		6·47	16·29	83·99	2·59	„
3	34·05	24·83	(B)	3·42	30·76	—	—	$K_2SO_4 + KNO_3$
4	—	—	(B)	3·28	30·72	36·69	45·81	„ + „
5	—	—	(B)	3·46	30·80	—	—	„ + „
6	0·9	55·9		1·17	32·61	—	—	KNO_3
7	—	—	(C)	0	34·76	—	—	„

Die Buchstaben (A) ... usw. beziehen sich auf Fig. 1.

Die Ergebnisse der Analysen, welche für die Bestimmung der Isotherme nötig waren, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Das System Li_2SO_4—$LiNO_3$—H_2O.

Dieses System wurde untersucht bei 25° und 35°.

Bei 25° wurden als feste Phasen gefunden die Hydrate:

$$Li_2SO_4 . H_2O = s_1 \quad \text{und} \quad LiNO_3 . 3H_2O = n_3,$$

bei 35° die anhydrischen Salze:

$$Li_2SO_4 = s \quad \text{und} \quad LiNO_3 = n\text{[1]},$$

sowie die Hydrate:

$$Li_2SO_4 . H_2O = s_1 \quad \text{und} \quad LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$$

und die Doppelsalze:

$$9 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27 H_2O = D_1$$

und

$$11 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17 H_2O = D_2 .$$

Zur Abkürzung wird das Sulfat durch *s*, das Nitrat durch *n* dargestellt; die Indices beziehen sich auf die Zahl der Moleküle Kristallwasser, ausgenommen bei den Doppelsalzen, wo die Indices 1 und 2 nur zur Unterscheidung dienen.

s und *n* sind die anhydrischen Salze.

A. Die Isotherme von 25° (Fig. 2).

Fig. 2 stellt diese Isotherme schematisch dar. Die genauere Form und Lage kann man sich aus den in der Tabelle 2 gegebenen Zahlen leicht konstruieren.

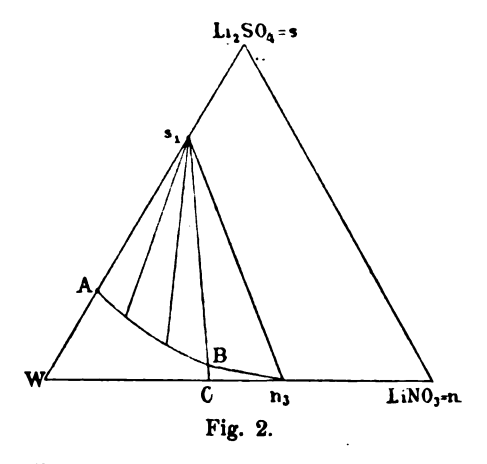


Fig. 2.

[1]) Hier metastabil.

Punkt A stellt die gesättigte wässerige Lösung des $Li_2SO_4 . H_2O$ dar,
„ C „ „ „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$ „ ,
„ B „ „ mit $Li_2SO_4 . H_2O + LiNO_3 . 3H_2O$ ges. Lösung „ .
Kurve AB ist die Sättigungslinie des $Li_2SO_4 . H_2O$,
„ BC „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$.
$ABCW$ ist das Feld der ungesättigten Lösungen.
ABs_1 ist das Feld des festen $Li_2SO_4 . H_2O$ + den Lösungen, die mit diesem Hydrate gesättigt sind,
BCn_3 „ „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$ + den Lösungen, die mit diesem Hydrate gesättigt sind,
Bs_1n_3 „ „ „ „ „ $Li_2SO_4 . H_2O + LiNO_3 . 3H_2O$ + Lösung B, die mit beiden Hydraten gesättigt ist.
s_1snn_3 ist das Feld, wo es nur feste Körper gibt.

Man hat hier die Dreiphasenkomplexe:

$$s_1 + n_3 + n \quad \text{und} \quad s_1 + s + n$$

oder

$$s_1 + n_3 + s \quad „ \quad n + n_3 + s.$$

Es ist nicht näher untersucht worden, ob die beiden erstgenannten oder die zweitgenannten Dreiphasenkomplexe auftreten.

Aus den Analysendaten stellt sich heraus, dass die Kurve BC so klein ist, dass der Punkt B praktisch mit C zusammenfällt. Hieraus kann man folgern, dass fast alles $Li_2SO_4 . H_2O$ vom $LiNO_3 . 3H_2O$ aus der Lösung verdrängt wird.

Man denke sich in Fig. 2 die Linie AC gezogen. Weil B praktisch mit C zusammenfällt, liegt die ganze Linie AC praktisch inner-

Tabelle 2.

System Li_2SO_4—$LiNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 25° (Fig. 2).

Komplex Nr.	Lösung % Li_2SO_4	Lösung % $LiNO_3$	Rest % Li_2SO_4	Rest % $LiNO_3$	Feste Phase
1	(A) 25·79	0	—	—	s_1
2	8·12	18·64	64·16	4·68	„
3	1·14	33·90	66·35	8·47	„
4	0·19	43·45	41·73	22·38	„
5	(B) ±0	47·60	—	—	$n_3 + s_1$
6	(C) 0	47·58	—	—	n_3

$s_1 = Li_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: { 85·94 % Li_2SO_4, 14·06 „ Wasser }

$n_3 = LiNO_3 . 3H_2O$. „ { 56·11 % $LiNO_3$, 43·89 „ Wasser }

halb des Sektors ABs_1; Hinzufügung der Lösung C zur Lösung A hat daher auch immer Abscheidung des Hydrates s_1 zur Folge.

B. Die Isotherme von 35°.

Aus den Arbeiten von Donnan und Burt[1]) über das binäre System $LiNO_3—H_2O$ geht hervor, dass das Hydrat $LiNO_3 . ^1/_2 H_2O$ bei 35° der stabile Bodenkörper ist. Der Gehalt der gesättigten Lösung ist ± 59 % $LiNO_3$. Die Tabelle 3 am Ende dieser Abteilung B zeigt, dass von mir ein höherer Gehalt gefunden wurde, nämlich 61·93 % $LiNO_3$.

Auch die Lösung, welche das Nitrat (vorläufig ohne nähere Präzision, ob hiermit das anhydrische Salz oder das Hydrat $n_{1/2}$ gemeint ist) und Sulfat als Bodenkörper enthielt, ergab ungefähr ebenso viel $LiNO_3$; die folgenden Werte wurden von mir bestimmt:

62·02
61·97
62·00
62·14 } % $LiNO_3$.

Der Sulfatgehalt war praktisch gleich 0. Es hat sich herausgestellt, dass hier das $LiNO_3$ (anhydrisches Salz) als Bodenkörper auftrat. Später habe ich auch eine Lösung bekommen, die mit dem Hydrate $LiNO_3 . ^1/_2 H_2O$ gesättigt war. Diese enthielt 59·49 % $LiNO_3$, also nahe den Gehalt von Donnan und Bart gefunden.

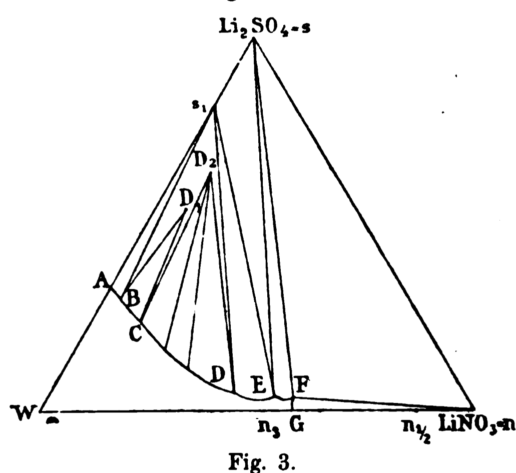


Fig. 3.

In Fig. 3 ist die Isotherme von 35° schematisch dargestellt. Durch das Auftreten der beiden Doppelsalze D_1 und D_2 ist sie weniger einfach als die von 25°.

[1]) Journ. Chem. Soc. London 83, I, 335 (1903).



Die Bodenkörper, welche bei 35° auftreten, sind folgende:

die anhydrischen Salze: $Li_2SO_4 = s$ und $LiNO_3 = n$ (metastabil),
die Hydrate: $Li_2SO_4 . H_2O = s_1$ und $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$.
die Doppelsalze: $9 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27 H_2O = D_1$
und $11 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17 H_2O = D_2$.

Diese Doppelsalze waren bisher nicht bekannt.

Die in Fig. 3 schematisch dargestellte Isotherme besteht aus den folgenden Teilen:

AB,	die Sättigungskurve von	s_1,
BC,	„ „ „	D_1,
CD,	„ „ „	D_2,
DE,	„ „ „	s_1,
EF,	„ „ „	s,
FG,	„ „ „	n.

Diese letzte Kurve FG ist wieder sehr klein, da F praktisch mit G zusammenfällt. Die Kurven DE und EF muss man sich nahe an der Seite W—$LiNO_3$ des Dreiecks liegend denken.

In der Lösung 16 (Tabelle 3), welche mit D_2 gesättigt ist, beträgt der Sulfatgehalt nur 0·08 %.

Zur richtigen Bereitung einzelner Komplexe war es unbedingt nötig, das $LiNO_3 . 3 H_2O$ vorher teils zu entwässern, weil dieses Hydrat mehr Wasser enthält als die mit $n_{1/2}$ oder n gesättigten Lösungen.

Diese Isotherme zeigt verschiedene Merkwürdigkeiten. An erster Stelle ist die Zusammensetzung der Doppelsalze merkwürdig. Zweitens ist es interessant, dass die Sättigungskurve des Hydrats s_1 aus zwei verschiedenen Teilen besteht, nämlich AB und DE (vgl. Fig. 3).

Hiervon ist schon früher ein Beispiel gefunden von Dukelski[1]) im Systeme Na_2O—$(CH_3 . CO)_2O$—H_2O bei 30°.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist durch die Restmethode nach vielen mühevollen Arbeiten von mir sichergestellt.

Ein Teil der Sättigungskurve EF des anhydrischen $Li_2SO_4 = s$ und der Kurve FG des anhydrischen $LiNO_3 = n$ sind metastabil. Die stabile Sättigungskurve des $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$ wird wahrscheinlich von einem Punkte auf EF zwischen E und F nach einem Punkt der Seite W—$LiNO_3$ des Komponentendreiecks zwischen n_3 und E gehen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, 114 (1909). Vgl. auch F. A. H. Schreinemakers, Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, 3. Heft, 1. Teil, S. 158, Fig. 70.

Diese stabile Kurve wird vermutlich praktisch auch als ein Punkt erscheinen, gerade wie dies mit der Kurve FG der Fall ist.

Über die Zerlegung der Doppelsalze unter Einwirkung des Wassers sei das Folgende bemerkt:

Zieht man in Fig. 3 die Linien D_1W und D_2W, so leuchtet ein: Die Linie D_1W wird die Sättigungskurve BC des Doppelsalzes D_1 schneiden; in der schematischen Figur ist dies nicht der Fall, aber wenn man (Tabelle 3) den Linien und Punkten ihre genaue Lage gibt, tritt es tatsächlich ein. Die Kurve AB ist nämlich tatsächlich viel kleiner als in Fig. 3 angegeben, so dass der Punkt B noch an der linken Seite der Linie D_1W liegt.

Das Doppelsalz D_1 löst sich also bei 35° unverändert in Wasser.

Anders jedoch das Doppelsalz D_2: Die Linie D_2W schneidet die Sättigungskurve CD des Salzes D_2 gar nicht; D_2 wird also vom Wasser zerlegt. Wie dies geschieht, folgt aus der genauen Reproduktion der Analysenziffern (Tabelle 3): Die Linie D_2W schneidet nämlich zuerst das Dreieck $D_1D_2s_1$, dann das Dreieck Bs_1D_1, danach gerade noch den Sektor D_1BC ganz nahe an dem Punkte B (man könnte auch sagen, sie ginge zufällig durch B) und zuletzt das Feld der ungesättigten Lösungen.

Hinzufügung des Wassers führt den Komplex also zuerst in das Dreieck $D_1D_2s_1$ hinein; folglich entsteht der Komplex $D_1 + D_2 + s_1$, also eine Mischung von drei festen Stoffen. Es tritt hier folgende Reaktion ein:

$$D_2 + \text{Wasser} \rightleftarrows s_1 + D_1,$$

oder in Worten: Das Doppelsalz $D_2 = 11\,Li_2SO_4 \,.\, LiNO_3 \,.\, 17\,H_2O$ spaltet sich unter Wasseraufnahme in eine Mischung des Doppelsalzes $D_1 = 9\,Li_2SO_4 \,.\, LiNO_3 \,.\, 27\,H_2O$ und des Hydrats $s_1 = Li_2SO_4 \,.\, H_2O$.

Weitere Wasseraufnahme führt den Komplex in das Dreieck Bs_1D_1, es entsteht also eine Mischung der festen Körper $s_1 + D_1$ und der mit diesen gesättigten Lösung B. Bei der oben erwähnten Reaktion ist dann alles feste D_2 aufgezehrt, und es ist durch weitere Wasseraufnahme das Gemisch der Bodenkörper $D_1 + s_1$, und ausserdem die mit diesen beiden gesättigte Lösung B entstanden.

Weitere Wasseraufnahme wird die Lösung eines der beiden festen Körper bewirken; dies ist mit s_1 der Fall: also bleibt nur festes D_1 + eine hiermit gesättigte Lösung der Kurve BC übrig. Dies ist also der Fall, wenn durch weitere Wasserzufuhr der Komplex in den Sektor D_1BC geführt worden ist. Zuletzt löst sich auch D_1 ganz auf, und

Tabelle 3.

System Li_2SO_4—$LiNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 3).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Li_2SO_4	% $LiNO_3$	% Li_2SO_4	% $LiNO_3$	
1	(A) 24·76	0	—	—	s_1
2	24·55	0·76	59·05	0·31	„
3	23·88	1·48	58·97	4·55	D_1
4	22·19	3·04	56·25	4·35	„
5	21·11	4·15	—	—	„
6	20·48	4·99	56·59	4·46	„
7	16·10	8·98	44·70	5·68	„
8	13·13	12·31	57·86	5·79	„
9	9·25	16·79	56·33	6·08	„
10	(C) 7·50	19·12	54·80	7·23	$D_1 + D_2$
11	7·41	19·25	51·66	9·81	D_2
12	6·78	20·14	61·99	7·54	„
13	5·16	22·18	51·25	10·74	„
14	2·26	28·63	50·79	12·77	„
15	0·17	41·83	23·46	30·56	„
16	0·08	49·54	44·12	23·57	„
17	(D) ±0	50·55	50·70	20·20	$D_2 + s_1$
18	±0	52·03	50·64	21·66	s_1
19	±0	56·73	52·08	22·11	„
20	±0	57·06	49·96	24·32	„
21	±0	57·97	47·03	26·31	„
22	(E) ±0	57·91	39·37	32·16	$s_1 + s$
23	±0	59·65	36·12	38·14	s
24	±0	62·02	30·35	50·37	s
25	(F) ±0	61·97	32·47	42·20	$s + n$
26	±0	62·02	32·00	42·46	$s + n$
27	±0	62·00	32·04	45·03	$s + n$
28	±0	62·14	18·24	62·29	$s + n$
29	(G) 0	61·93	—	—	n
30	0	59·49	—	—	$n^{1}/_{2}$

$s = Li_2SO_4$.

$n = LiNO_3$.

$s_1 = Li_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: 85·94 % Li_2SO_4, 14·06 „ Wasser.

$n^{1}/_{2} = LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O$. „ 88·45 % $LiNO_3$, 11·55 „ Wasser.

$D_1 = 9 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27 H_2O$. „ 64·07 % Li_2SO_4, 4·47 „ $LiNO_3$, 31·46 „ Wasser.

$D_2 = 11 Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17 H_2O$. „ 76·34 % Li_2SO_4, 4·35 „ $LiNO_3$, 19·31 „ Wasser.

resultiert eine ungesättigte Lösung, sobald der Komplex in das Feld der ungesättigten Lösungen tritt.

Das System $CuSO_4—Na_2SO_4—H_2O$ bei 20° (Fig. 4).

Dieses ternäre System ist eine Unterabteilung des später zu besprechenden quaternären Systems:

$$CuSO_4—Na_2SO_4—NaNO_3—Cu(NO_3)_2—H_2O.$$

Tabelle 4.

System $CuSO_4—Na_2SO_4$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 4).

Komplex Nr.		Lösung % $CuSO_4$	Lösung % Na_2SO_4	Rest % $CuSO_4$	Rest % Na_2SO_4	Feste Phase
1	(P)	0	16·25	—	—	Na_{10}
2		5·69	15·99	1·50	36·61	„
3	(Q)	11·22	15·45	—	—	$Na_{10}+D$
4		13·30	13·78	27·29	25·53	D
5	(R)	15·54	11·85	—	—	Cu_5+D
6		16·51	6·09	53·67	1·31	Cu_5
7	(S)	17·52	0	—	—	„

$Na_{10} = Na_2SO_4 . 10H_2O$. Zusammensetzung: 44·10 % Na_2SO_4, 55·90 „ Wasser.

$Cu_5 = CuSO_4 . 5H_2O$. „ 63·93 % $CuSO_4$, 36·07 „ Wasser.

$D = CuSO_4 . Na_2SO_4 . 2H_2O$. „ 47·27 % $CuSO_4$, 42·07 „ Na_2SO_4, 10·66 „ Wasser.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O = Cu_5$.

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_{10}$

$Na_2SO_4 \cdot CuSO_4\, 2H_2O = D$.

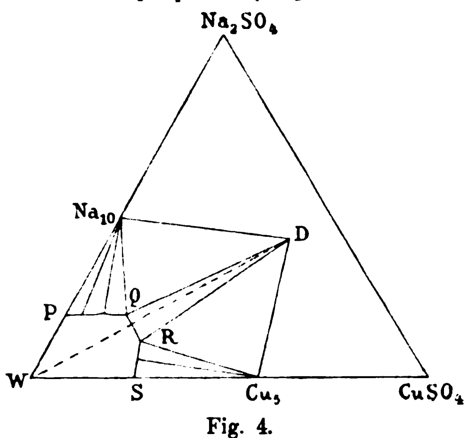


Fig. 4.

Wennschon Koppel[1]) dieses ternäre System ausführlich untersucht hat, schien es mir jedoch erwünscht, die Isotherme von 20° zu bestimmen.

Aus Fig. 4 und Tabelle 4 kann man leicht ableiten, was hier von mir gefunden ist, ganz übereinstimmend mit den Untersuchungen Koppels.

Das System $CuSO_4—Cu(NO_3)_2—H_2O$.

A. Die Isotherme von 20° (Fig. 5).

Fig. 5 stellt diese Isotherme schematisch dar. Doppelsalze treten hier nicht auf, nur die Hydrate:

$$CuSO_4 . 5H_2O = s_5 \quad \text{und} \quad Cu(NO_3)_2 . 6H_2O = n_6$$

sind Bodenkörper. Alle Komplexe, wo eine der Phasen eine gesättigte Lösung ist, können nach Fig. 5 aus den beiden Hydraten und einer angemessenen, nicht zu grossen Menge Wasser gebildet werden.

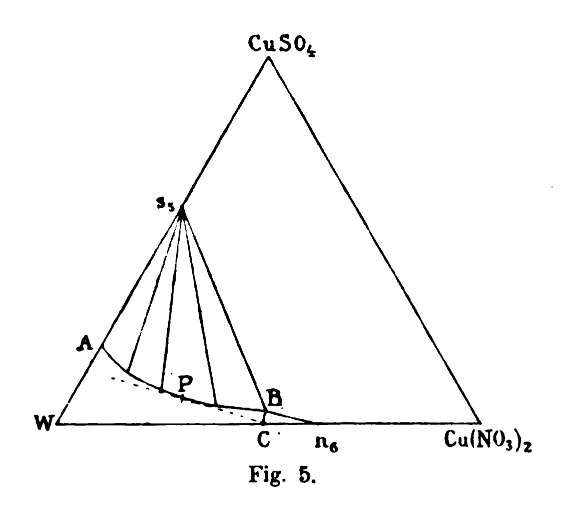


Fig. 5.

Das Gebiet, wo s_5 als Bodenkörper fungiert, hat eine viel grössere Ausdehnung als das, wo n_6 Bodenkörper ist. Dies ist eine Folge der starken Löslichkeitsabnahme des $CuSO_4 . 5H_2O$ durch Hinzufügung des $CuNO_3 . 6H_2O$. In der mit beiden Hydraten gesättigten Lösung B ist der Gehalt an Sulfat nur 1·1 %. Wenn auch die Löslichkeitsabnahme hier ziemlich bedeutend ist, so ist sie doch nicht so stark wie in dem Systeme $Li_2SO_4—LiNO_3—H_2O$, wo praktisch alles Sulfat vom Nitrat aus der Lösung verdrängt wird.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 1 (1903).

Zieht man die Linie An_6, so sieht man, dass die Hinzufügung von n_6 zur Lösung A ein Auskristallisieren von s_5 bewirkt; zieht man Cs_5, so sieht man, dass die Hinzufügung von s_5 zu Lösung C, Auflösung von n_6 bewirkt.

Die Tabelle 5 enthält die Daten zur Herstellung von Fig. 5.

Tabelle 5.

System $CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 5).

Komplex Nr.		Lösung % $CuSO_4$	Lösung % $Cu(NO_3)_2$	Rest % $CuSO_4$	Rest % $Cu(NO_3)_2$	Feste Phase
1	(A)	17·52	0	—	—	s_5
2		7·77	11·51	—	—	„
3		2·42	34·24	50·47	7·89	„
4		1·69	40·24	50·87	8·85	„
5	(B)	1·08	55·08	17·40	43·88	$s_5 + n_6$
6	(B)	1·20	55·28	—	—	$s_5 + n_6$
7	(C)	0	54·94	—	—	n_6

$s_5 = CuSO_4 . 5H_2O$. Zusammensetzung: { 63·93 % $CuSO_4$, 36·07 „ Wasser.

$n_6 = Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$. „ { 63·44 % $Cu(NO_3)_2$, 36·56 „ Wasser.

B. Die Isotherme von 35° (Fig. 6).

Diese Isotherme ist der vorangehenden ziemlich ähnlich. Nur sei bemerkt, dass hier nicht $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$, sondern $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O = n_3$ als feste Phase auftritt. Auch hier bestehen keine Doppelsalze.

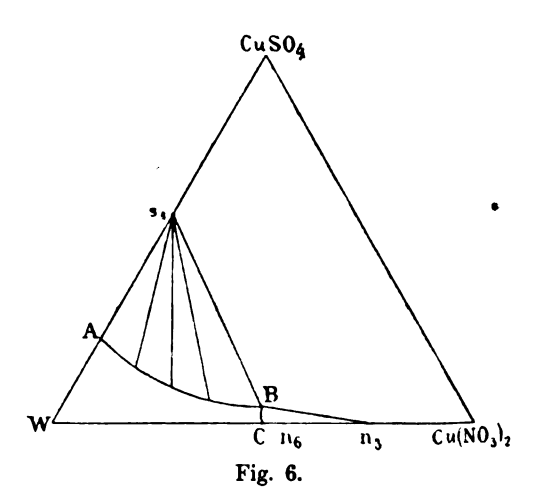


Fig. 6.

Tabelle 6.

System $CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 6).

Komplex Nr.		Lösung % $CuSO_4$	Lösung % $Cu(NO_3)_2$	Rest % $CuSO_4$	Rest % $Cu(NO_3)_2$	Feste Phase
1	(A)	21·00	0	—	—	s_5
2		11·04	11·37	53·46	1·86	„
3		1·62	43·10	52·17	8·14	„
4		0·86	51·90	49·41	11·21	„
5		0·70	54·67	—	—	„
6		1·02	59·11	—	—	„
7	(B)	1·27	60·53	5·22	62·26	$s_5 + n_3$
8	(C)	0	60·92	—	—	n_3

$s_5 = CuSO_4 . 5H_2O$. Zusammensetzung: { 63·93 % $CuSO_4$; 36·07 „ Wasser.

$n_3 = Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. „ { 77·63 % $Cu(NO_3)_2$; 22·37 „ Wasser.

Das System $Cu(NO_3)_2$—$NaNO_3$—H_2O bei 20° (Fig. 7).

In diesem Systeme gibt es bei 20° keine Doppelsalze. Nur $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O = Cu_6$ und $NaNO_3$ sind die stabilen Bodenkörper. In einigen Komplexen wurde das wasserärmere Hydrat $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O = Cu_3$ als metastabile feste Phase gefunden, wie sich aus der Restanalyse ergab. In der Fig. 7 sind diese metastabilen Lösungen durch die punktierte Kurve DE dargestellt. Lösung D ist mit $Cu_3 + NaNO_3$ gesättigt. Die Lage der Kurve DE innerhalb des ungesättigten Feldes stimmt mit ihrer Metastabilität.

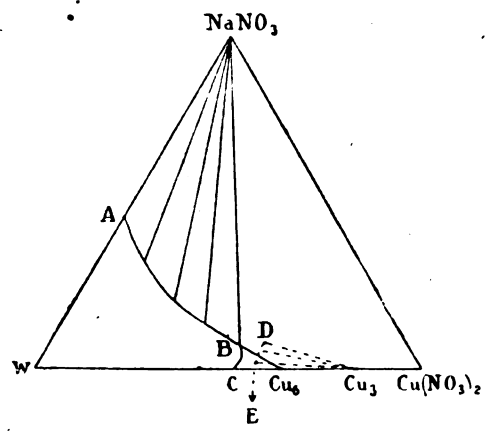


Fig. 7.

Das Auftreten dieses metastabilen Bodenkörpers wird vielleicht veranlasst durch Vorwärmen des Komplexes. Die Temperatur steigt dann über den Umwandlungspunkt des Cu_6 in Cu_3 (24·5°) und bei der Abkühlung im Thermostaten bis 20° bleibt Cu_3 als Bodenkörper bestehen, oft noch nach wochenlangem Schütteln. Bringt man auch nur ganz wenig des stabilen Hydrats Cu_6 in den Komplex, so wird die Übersättigung bald aufgehoben und Cu_6 kristallisiert aus. Nach einiger Zeit ist nur Cu_6 als Bodenkörper vorhanden.

Tabelle 7 enthält die Daten zur Darstellung der Fig. 7.

Tabelle 7.

System $Cu(NO_3)_2$—$NaNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 7).

Komplex Nr.	Lösung % $Cu(NO_3)_2$	Lösung % $NaNO_3$	Rest % $Cu(NO_3)_2$	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	(A) 0	46·80	—	—	$NaNO_3$
2	3·38	43·51	1·50	79·03	„
3	29·25	19·89	—	—	„
4	46·32	8·19	12·92	74·40	„
5	(B) 53·19	5·28	53·06	9·71	$NaNO_3 + Cu_6$
6	(B) 53·42	5·26	61·56	2·86	„ + „
7	54·34	4·29	60·12	1·32	Cu_6
8	55·76	2·07	60·84	0·90	„
9	(C) 55·94	0	—	—	„
Metastabil 10	(D) 56·69	5·73	41·13	37·08	$NaNO_3 + Cu_3$
Metastabil 11	56·45	5·60	—	—	„ + „
Metastabil 12	57·00	3·59	71·76	1·36	Cu_3
Metastabil 13	(E) 57·00	1·98	71·28	—	„

$Cu_6 = Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$. Zusammensetzung: { 63·44 % $Cu(NO_3)_2$, 36·56 „ Wasser.

$Cu_3 = Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. „ { 77·63 % $Cu(NO_3)_2$, 22·37 „ Wasser.

Das System $NaNO_3$—Na_2SO_4—H_2O.

Eine vollständige Beschreibung der verschiedenen von mir bestimmten Isothermen dieses Systems würde zu weit führen. Es genüge hier eine kurze Übersicht.

A. Die Isotherme von 10° (Fig. 8).

Diese enthält die Sättigungskurven des $NaNO_3$ und $Na_2SO_4 . 10H_2O$. Doppelsalze treten hier nicht auf.

Die Kurve des Nitrats ist viel kleiner als die des Sulfats. Der Ge-

halt an Sulfat der mit $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ gesättigten Lösungen nimmt bei steigendem Gehalte an Nitrat von $\pm$ 8·25 bis $\pm$ 3 % ab.

Tabelle 8.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 10° (Fig. 8).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(A) 8·26	0	—	—	s_{10}
2	3·13	32·25	33·99	7·51	„
3	2·87	41·20	32·82	10·59	„
4	(B) 3·08	42·68	26·21	27·18	$s_{10} + n$
5	2·85	42·40	6·26	77·40	$s_{10} + n$
6	(C) 0	44·60	—	—	n

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Zusammensetzung: { 44·10 % Na_2SO_4, 55·90 „ Wasser.

$n = NaNO_3$.

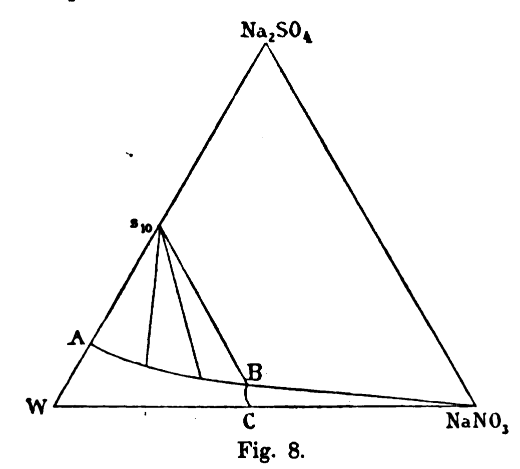


Fig. 8.

B. Die Isotherme von 20° (Fig. 9).

Diese besteht aus den Sättigungskurven des $NaNO_3$ und $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, wie bei 10°, und der des Doppelsalzes $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Letzteres wird vom Wasser bei dieser Temperatur gespalten. Die niedrigste Temperatur, bei der das Doppelsalz noch als stabiler Bodenkörper neben der Lösung besteht, wurde von mir zu 12·8° bestimmt. Dieses Doppelsalz wird erwähnt von Naumann-Zirkel[1]). Kopp und Will[2]) beschreiben ein schon von Marignac[3]) erwähntes Doppelsalz

[1]) Elemente der Mineralogie, S. 574, 1901.

[2]) Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie, S. 139, 1857.

[3]) Ann. d. Mines [5] 12, 44 (1857).

$2 NaNO_3 . 2 Na_2SO_4 . 3 H_2O$, das durch freiwillige Verdunstung zweckmässig gewählter ternärer Lösungen entsteht.

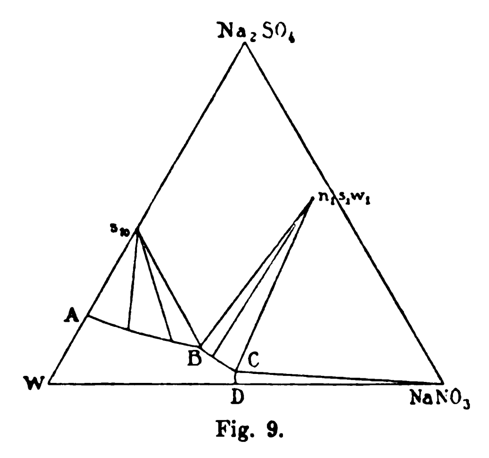


Fig. 9.

Meine Untersuchung ergab, wenigstens bei Temperaturen von 10° bis 35°, nichts über das Bestehen dieser Verbindung. Ich bin der Meinung, dass sie identisch ist mit dem auch von mir gefundenen $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$, das bei Temperaturen über 12·8° als Bodenkörper auftreten kann.

Tabelle 9.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 9).

Komplex Nr.	Lösung % Na_2SO_4	Lösung % $NaNO_3$	Rest % Na_2SO_4	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	(*A*) 16·25	0	—	—	s_{10}
2	13·55	9·67	37·14	1·47	"
3	8·63	33·75	34·21	9·35	"
4	(*B*) 8·74	33·80	39·97	26·04	$s_{10} + n_1s_1w_1$
5	(*B*) 8·80	33·90	39·63	28·85	" + "
6	7·70	34·53	55·16	35·10	$n_1s_1w_1$
7	6·22	37·42	54·37	34·95	"
8	4·18	41·69	51·24	35·59	"
9	(*C*) 3·21	44·31	44·72	39·80	$n_1s_1w_1 + n$
10	(*C*) 3·39	44·51	—	—	" + "
11	(*D*) 0	46·80	—	—	n

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Zusamensetzung: 44·10 % Na_2SO_4, 55·90 " $NaNO_3$.

$n = NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. " 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 " $NaNO_3$, 7·36 " Wasser.

C. Die Isotherme von 25° (Fig. 10).

Diese Isotherme besteht aus den Sättigungskurven der anhydrischen Salze $NaNO_3$ und Na_2SO_4, des Hydrats $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, sowie der Doppelsalze $3 NaNO_3 . 4 Na_2SO_4$ und $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.

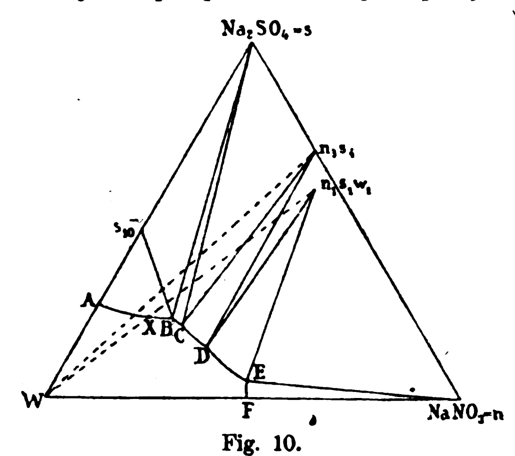


Fig. 10.

Tabelle 10.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 25° (Fig. 10).

Komplex Nr.		Lösung % Na_2SO_4	Lösung % $NaNO_3$	Nicht gepresster Rest % Na_2SO_4	Nicht gepresster Rest % $NaNO_3$	Gepresster Rest % Na_2SO_4	Gepresster Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	(A)	21·88	0	—	—	—	—	s_{10}
2		16·67	12·96	38·73	2·56	—	—	„
3	(B)	15·68	23·34	55·37	7·10	58·14	3·28	$s_{10} + s$
4	(C)	14·28	25·65	47·33	23·27	—	—	$s + n_3 s_4$
5		13·53	26·15	40·68	29·21	55·64	29·48	$n_3 s_4$
6	(D)	9·18	32·53	38·63	32·64	53·30	33·43	$n_3 s_4 + n_1 s_1 w_1$
7		8·33	33·77	34·24	34·34	—	—	$n_1 s_1 w_1$
8		7·01	35·63	33·12	34·84	53·57	35·30	„
9		4·54	41·30	—	—	—	—	„
10		4·04	42·86	38·48	37·22	—	—	„
11	(E)	3·14	46·13	2·83	87·74	—	—	$n_1 s_1 w_1 + n$
12		0	47·47	—	—	—	—	n

$s = Na_2SO_4$.

$n = NaNO_3$.

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Zusammensetzung: 44·10 % Na_2SO_4, 55·90 „ Wasser.

$n_3 s_4 = 3 NaNO_3 . 4 Na_2SO_4$. „ 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_1 s_1 w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. „ 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

Das erstgenannte dieser Doppelsalze ist von mir neu gefunden und wird wie das andere von Wasser zerlegt. Die Sättigungskurve des Na_2SO_4 ist sehr kurz, woraus erhellt, dass die Temperatur, bei der dieses Salz zuerst neben der Lösung besteht, nur wenig niedriger als 25° ist. Es wurde diese Temperatur zu 24·2° bestimmt. Die Temperatur, bei der das Doppelsalz $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$ zuerst als Bodenkörper auftritt, ist nicht bestimmt worden, wird aber zwischen 20° und 24·2° liegen, und zwar näher an 20°.

D. Die Isotherme von 30° (Fig. 11).

Die Isotherme ist nicht völlig bestimmt worden; nur ein Teil der Sättigungskurve des Doppelsalzes $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$ und die Kurve des Doppelsalzes $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ wurden gemessen. Die letzte Kurve ist viel kürzer als bei 25°, was dahin deutet, dass die höchste Temperatur, bei der $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als Bodenkörper auftritt, nur wenig höher als 30° sein wird.

Tabelle 11.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30° (Fig 11).

Komplex Nr.		Lösung % Na_2SO_4	Lösung % $NaNO_3$	Rest % Na_2SO_4	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	(*A*)	6·76	37·13	33·31	34·67	n_3s_4
2		6·34	37·93	—	—	„
3		5·50	39·69	—	—	„
4		5·05	40·69	—	—	„
5		4·74	41·81	38·36	36·45	„
6	(*B*)	4·48	41·83	34·83	37·30	$n_3s_4 + n_1s_1w_1$
7		3·86	43·03	—	—	$n_1s_1w_1$
8		3·19	45·25	34·67	39·03	„
9	(*C*)	3·00	46·19	27·94	48·84	$n_1s_1w_1 + n$
10	(*C*)	2·89	46·50	—	—	„ + „

$n = NaNO_3$.

$n_3s_4 = 3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$. Zusammensetzung: 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. „ 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

Es ist mir indessen nicht gelungen, diese Temperatur auf direktem Wege mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Auf graphischem, indirektem Wege bestimmte ich sie zu ± 32°. Näheres darüber würde hier zu weit führen.

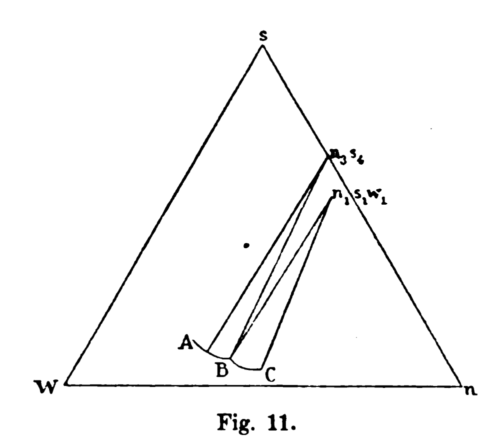


Fig. 11.

E. Die Isotherme von 34°.

Auch diese Isotherme ist von mir nur teilweise bestimmt. Man könnte erwarten, dass hier das Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ nicht mehr als stabiler Bodenkörper auftreten würde; jedoch wurde nur dieses Salz als Bodenkörper gefunden, obwohl es metastabil ist, wie aus der Besprechung der Isotherme von 35° hervorgehen wird. Die entsprechende Figur ist unter F gegeben.

Tabelle 12.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 34°.

Komplex Nr.	Lösung % Na_2SO_4	Lösung % $NaNO_3$	Rest % Na_2SO_4	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	8·84	33·83	37·10	33·40	$n_1s_1w_1$ + ?
2	5·35	40·15	37·11	36·76	$n_1s_1w_1$
3	4·58	41·99	38·78	37·52	„
4	3·88	43·70	36·03	38·58	„
5	3·10	45·31	33·00	39·34	„
6	3·06	45·83	30·65	40·16	„
7	2·33	47·24	34·52	40·11	„
8	2·51	47·66	—	—	$n_1s_1w_1$ + n

$n = NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

F. Die Isotherme von 35° (Fig. 12 und 13).

Diese Isotherme wurde völlig bestimmt, und ergab sich als zusammengesetzt aus den Sättigungskurven der anhydrischen Salze $NaNO_3$

Tabelle 13.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 12).

(Stabiler Teil der Isotherme.)

Komplex Nr.	Lösung % Na_2SO_4	Lösung % $NaNO_3$	Rest % Na_2SO_4	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
1	(A) 32·54	0	—	—	s
2	27·10	5·64	—	—	s
3	20·60	14·25	57·32	7·70	s
4	12·85	24·93	—	—	s
5	12·32	25·96	49·99	14·46	s
6	(B) 9·52	29·77	52·31	16·57	$s + n_3s_4$
7	7·64	30·82	33·44	31·06	n_3s_4
8	4·57	33·42	50·67	31·91	„
9	2·51	37·87	—	—	„
10	2·98	39·36	—	—	„
11	(C) 4·12	40·48	31·44	38·18	$n_3s_4 + n_3s_2$
12	3·35	42·06	—	—	n_3s_2
13	1·92	45·79	28·07	46·69	„
14	(D) 2·52	47·99	14·41	68·66	$n_3s_2 + n$
15	(D) 2·60	48·03	—	—	„ + „
16	0·32	48·61	±0	83·00	n
17	0	49·31	—	—	n

$s = Na_2SO_4$.

$n = NaNO_3$.

$n_3s_4 = 3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$. Zusammensetzung: { 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_3s_2 = 3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$. „ { 52·70 % Na_2SO_4, 47·30 „ $NaNO_3$.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 13).

(Metastabiler Teil der Isotherme.)

I	(P) 8·68	34·30	36·62	34·98	$n_1s_1w_1$
II	7·55	36·12	35·24	35·27	„
III	(D) 2·53	47·83	35·39	40·34	$n_1s_1w_1$ (+ n?)

$n = NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: { 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

und $NaNO_3$, sowie der Doppelsalze $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$ und $3\,NaNO_3$ $2\,Na_2SO_4$. Ausserdem wurde noch ein metastabiler Ast bestimmt, mit dem schon oben genannten Doppelsalze $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als Bodenkörper, nämlich der Kurvenast *PD* (Fig. 13).

Das Doppelsalz $3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$ ist zuerst von mir aufgefunden, und wird, ebenso wie die beiden anderen, von Wasser gespalten. Indessen konnte die Existenz später nicht mehr bestätigt werden, weil ich immer das Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als metastabilen Bodenkörper erhielt. Die stabile Isotherme von 35° (Fig. 12) zeigt jedoch unzweifelhaft, dass es existiert: Es geschieht ja oft, dass ganz zufällige, noch unbekannte Einflüsse das Auftreten eines bestimmten Bodenkörpers verhindern oder verursachen.

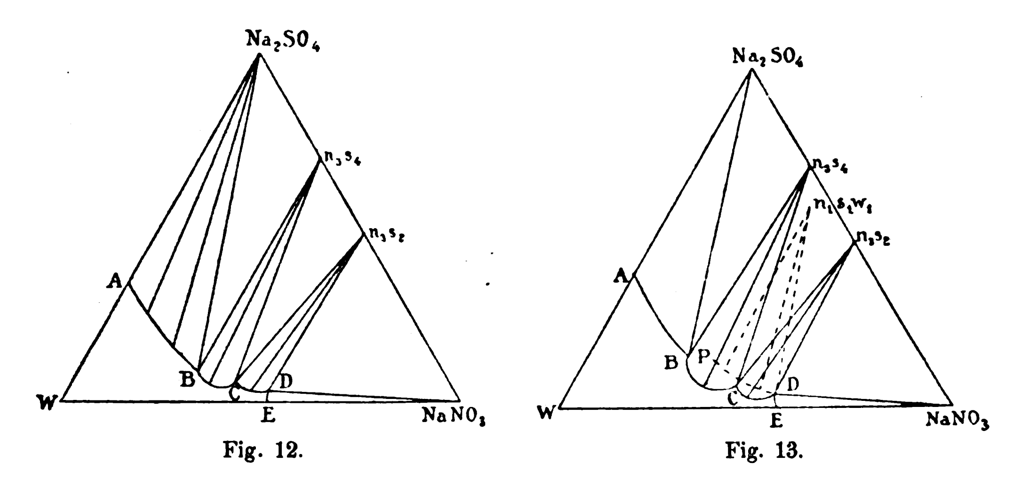


Fig. 12. Fig. 13.

Bei allen bestimmten Isothermen ist die Kurve des Nitrats sehr klein. Diese Tatsache ist bei allen von mir untersuchten Systemen, die aus einem Nitrate, Sulfate von Wasser bestehen, an den Tag getreten. Der Kurvenast DP (Fig. 13) fällt praktisch mit der teilweise bestimmten Isotherme von 34° zusammen, und ist deshalb nicht besonders gezeichnet.

G. Allgemeine Diskussion dieses Systems.

Nachdem oben eine kurze Beschreibung der ganz oder teilweise bestimmten Isothermen gegeben ist, möge eine Betrachtung ihres Zusammenhanges folgen, auch werde ich skizzieren, wie die Sättigungskurven zweier fester Körper liegen können.

Zu diesem Zwecke werde ich nacheinander die folgenden Temperaturintervalle betrachten.

I. Intervall 10°—20°.

Zwischen 10° und 20° wird eine Temperatur auftreten, wo die Sättigungskurve des Doppelsalzes $n_1 s_1 w_1$ gerade in das stabile Gebiet

eintritt. Bei dieser Temperatur existiert eine Lösung, welche mit den drei Bodenkörpern:

$$NaNO_3 + Na_2SO_4 . 10 H_2O + NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$$

im Gleichgewichte ist.

Diese Temperatur, T_α genannt, ist von mir zu 12·8° bestimmt worden.

Hierzu füllte ich in eine Schüttelflasche ein Gemisch von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, $NaNO_3$ und Wasser zur besseren Durchmischung. Die Flasche wurde in ein Becherglas mit Wasser von $\pm$ 24° gestellt, und die Temperatur in der Mischung beobachtet. Diese stieg regelmässig bis 20°; sicherheitshalber wurde dann etwas besonders bereitetes Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ ($= n_1 s_1 w_1$) (in einem Proberohre, aus $n + s_{10} + w$, durch schnellere Erwärmung) hinzugefügt. Hiernach wurde die Flasche in ein Bad von $\pm$ 9° hineingestellt und die Temperaturerniedrigung beobachtet. Bis 11·5° sank sie regelmässig, um sodann rasch bis 12·8° zu steigen. Auf diesem Haltepunkte blieb die Temperatur, bei stetem Rühren, ungefähr 20 Min. stehen; es war also dies die gesuchte Temperatur.

II. Intervall 20°—25°.

Bei einer Vergleichung der Fig. 9 und 10 sehen wir, dass zwischen 20° und 25° zwei besondere Temperaturpunkte zu erwarten sind. Aus der Kleinheit der Kurve BC des anhydrischen Na_2SO_4 (Fig. 10) können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das anhydrische Salz s sehr nahe unterhalb 25° als Bodenkörper auftritt. Die Temperatur, wo dies der Fall ist, sei T_γ genannt. Dies ist aber die niedrigste Temperatur, bei der $s + s_{10}$ neben der Lösung existieren. Sie wurde ebenso wie T_α bestimmt, und ergab sich gleich 24·2°.

Die Umwandlungstemperatur des $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ in anhydrisches Na_2SO_4 und der gesättigten Lösung kann also durch Hinzufügung von $NaNO_3$ von 32·5° bis 24·2° erniedrigt werden.

Zwischen 24·2° und 20° muss es noch eine besondere Temperatur geben, T_β genannt. Hier besteht eine Lösung, die mit $s_{10} + n_1 s_1 w_1 + n_3 s_4$ gesättigt ist. Trotz wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, die Umwandlungstemperatur T_β direkt zu bestimmen. Zur graphischen Bestimmung, welche bei einem anderen Umwandlungspunkte in Anwendung gebracht werden konnte, waren die experimentellen Daten nicht ausreichend.

Weil sich aber aus den Isothermen von 20° und 25° (Fig. 9 bzw. 10) mit Sicherheit ergibt, dass T_β zwischen 20° und 24·2° liegt, habe ich

nicht versucht, durch Bestimmung mehrerer Isothermen zwischen diesen Temperaturen ihren genauen Wert festzulegen.

III. Intervall 25°—35°.

In diesem Temperaturintervall sind mehrere Umwandlungspunkte zu erwarten, wie man sieht, wenn man die Isothermen von 25 und 35° miteinander vergleicht (Fig. 10 und 12).

Wir werden hier den binären Umwandlungspunkt des $Na_2SO_4 . 10H_2O$ in Na_2SO_4 und der Lösung (32·5°) ausser Betracht lassen. Ausserdem können wir zwischen 25 und 35° die folgenden Umwandlungen erwarten:

$n_3 s_2$ tritt als Bodenkörper auf,
$n_1 s_1 w_1$ verschwindet als Bodenkörper.

Die folgenden zwei Möglichkeiten können sich nun darbieten:

a) Von 25 nach 35° verschwindet zuerst $n_1 s_1 w_1$ als (stabiler) Bodenkörper, indem $n_3 s_2$ bei höherer Temperatur (aber unter 35°) auftritt.

b) Von 25 nach 35° tritt zuerst $n_3 s_2$ als Bodenkörper auf, danach verschwindet $n_1 s_1 w_1$. Ich habe nicht festzustellen vermocht, welcher von beiden Fällen eintritt. Zwar habe ich auf indirektem graphischem Wege die Temperatur bestimmt, bei der $n_1 s_1 w_1$ verschwindet, die direkte, thermische Methode gab aber keinen Aufschluss.

Um festzustellen, ob bei 30° das Doppelsalz $n_1 s_1 w_1$ noch, und $n_3 s_2$ vielleicht schon auftritt, habe ich die Isotherme von 30° zum Teil bestimmt.

Nur das erste war der Fall (vgl. oben bei D). Auf graphischem Wege, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann, wurde gefunden, dass bei einer Temperatur T_3 sehr wenig über 32° $n_1 s_1 w_1$ verschwindet.

Die Fig. 14 und 15 geben eine schematische Darstellung der verschiedenen Sättigungsfelder und -kurven, wie man sie aus den gefundenen Resultaten zusammensetzen kann.

Fig. 14 gibt eine Darstellung der Verhältnisse dem Falle a) gemäss.

Fig. 15 gibt eine Darstellung der Verhältnisse dem Falle b) gemäss.

Die Figuren sind, wie eben bemerkt, nur schematisch. Wollte man wirklich allen Punkten ihre genaue Lage geben, so würden Figuren entstehen, welche sehr schwer zu übersehen wären.

So würde man z. B. sehen, dass verschiedene Felder, die hier nebeneinander gezeichnet wurden, in Wirklichkeit sich teilweise überdecken. Hiergegen bestehen natürlich keine theoretischen Einwände, wenn man nur überlegt, dass die Figuren eigentlich Projektionen der Raumfiguren auf das Dreieck sind.

Man denke sich die Temperatur senkrecht über der Ebene des Komponentendreiecks aufgetragen, so kann man für jede mit einem, zwei oder drei Bodenkörpern gesättigte Lösung einen Raumpunkt angeben, durch den diese Lösung dargestellt wird. Alle diese Punkte zusammen bestimmen die verschiedenen Sättigungsflächen der bezüglichen Bodenkörper, welche einander in Raumkurven schneiden. Die Projek-

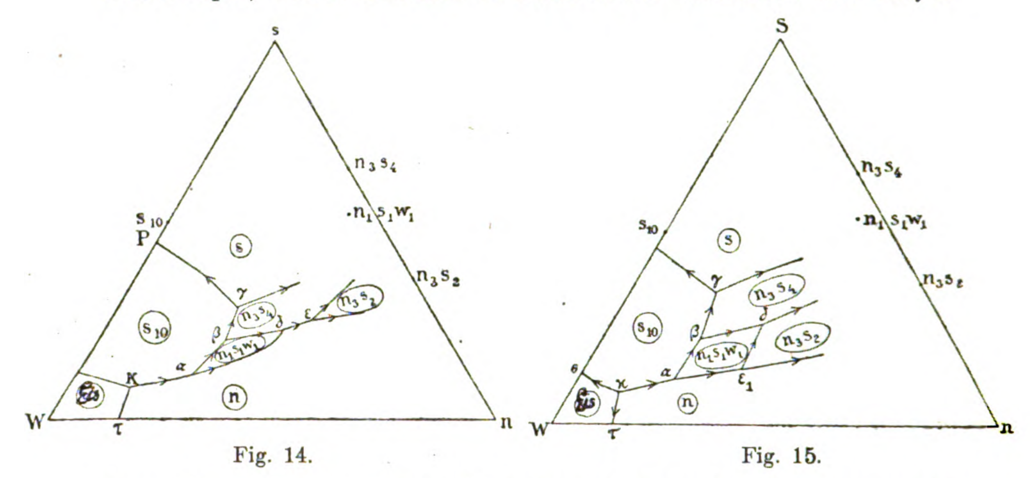


Fig. 14. Fig. 15.

tionen dieser Kurven auf das Dreieck sind die in den Figuren gezeichneten Sättigungskurven. Es ist nun leicht einzusehen, dass zwei Sättigungsflächen so im Raume liegen können, dass ihre Projektionen sich teilweise überdecken. Daraus folgt auch, dass die Projektionsfigur viel weniger verständlich ist. Der Hauptsache nach sind aber die gegebenen schematischen Figuren mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung.

Das System $CuSO_4—Na_2SO_4—Cu(NO_3)_2—NaNO_3—H_2O$ bei 20°.

A. Die graphische Darstellung.

Als Komponenten wählen wir Wasser und drei von den vier Salzen: $CuSO_4$, Na_2SO_4, $Cu(NO_3)_2$ und $NaNO_3$. Weil wir die Zusammensetzung der Lösungen, Reste und Verbindungen in Molekülprozenten ausdrücken, werden wir für das Salz $NaNO_3$ Doppelmoleküle als Einheit wählen, also Moleküle $(NaNO_3)_2$.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, dass wir die von Schreinemakers öfters angewandte Methode benutzten.

B. Die horizontale Projektion.

a) Die vier ternären Systeme.

Fig. 16 enthält die Sättigungskurven der vier ternären Systeme, welche zum quaternären Systeme gehören:

1. Das System $H_2O—NaNO_3—Cu(NO_3)_2$,
dargestellt durch das Dreieck $W—(NaNO_3)_2—Cu(NO_3)_2$;

2. das System $H_2O—NaNO_3—Na_2SO_4$,
dargestellt durch das Dreieck $W—(NaNO_3)_2—Na_2SO_4$;

3. das System $H_2O-Na_2SO_4-CuSO_4$,
dargestellt durch das Dreieck $W—Na_2SO_4-CuSO_4$;

4. das System $H_2O—CuSO_4—Cu(NO_3)_2$,
dargestellt durch das Dreieck $W—CuSO_4—Cu(NO_3)_2$.

In der Fig. 16 ist durch Pfeile die Richtung angedeutet, in der die Punkte liegen, durch welche die Bodenkörper dargestellt sind.

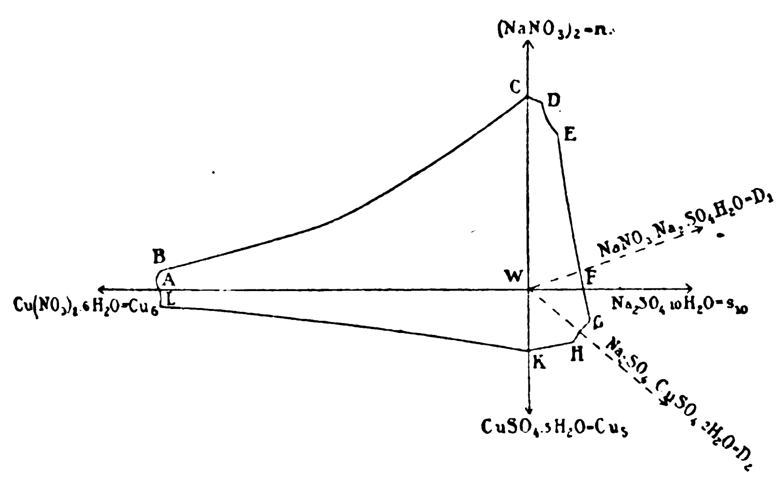


Fig. 16.

Die folgenden Abkürzungen sind gebraucht:

$$
\begin{aligned}
NaNO_3 \ [\text{und}\ (NaNO_3)_2] &= n, \\
Na_2SO_4 . 10\,H_2O &= S_{10}, \\
CuSO_4 \cdot 5\,H_2O &= Cu_5, \\
Cu(NO_3)_2 . 6\,H_2O &= Cu_6, \\
NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O &= D_1, \\
Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2\,H_2O &= D_2.
\end{aligned}
$$

Diese Abkürzungen werden wir auch im quaternären Systeme anwenden.

Die Form der Sättigungskurven in Fig. 16 zeigt ziemliche Übereinstimmung mit jenen der früheren Fig. 7, 9, 4 und 5, wo Gewichtsprozente gewählt waren. Man kann die Darstellung in Molekülprozenten durch Umrechnung aus den Tabellen 7, 9, 4 und 5 ableiten.

b) Das quaternäre System.

In dem quaternären Systeme treten dieselben Bodenkörper auf wie in den vier ternären; es gibt also bei 20° neben gesättigter Lösung die folgenden sechs Bodenkörper:

$$NaNO_3,\ Na_2SO_4.10\,H_2O,\ CuSO_4.5\,H_2O,\ Cu(NO_3)_2.6\,H_2O,$$

und die Doppelsalze:

$$Na_2SO_4.CuSO_4.2\,H_2O \quad \text{und} \quad NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O.$$

Die schon oben erwähnten Symbole werden auch hier gebraucht.

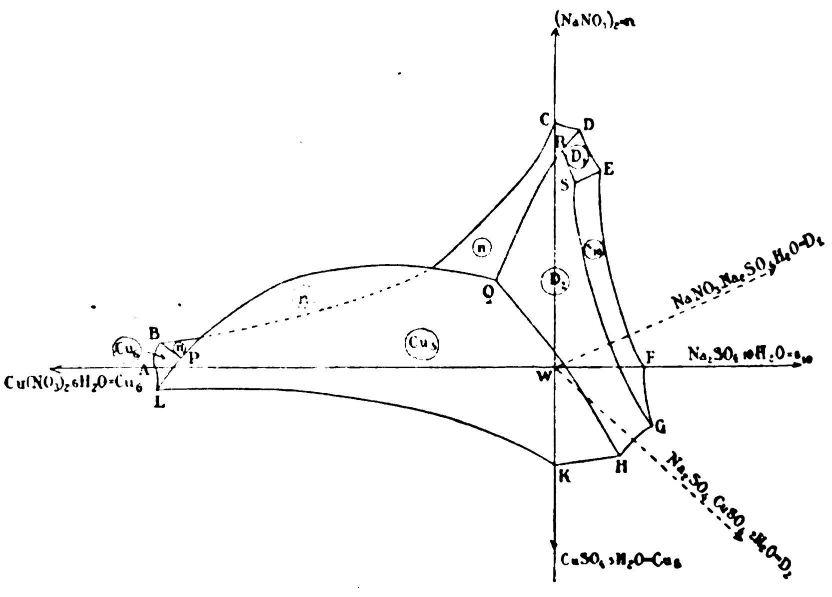


Fig. 17.

Zu jedem der sechs Salze gehört eine Sättigungsfläche, auf der die Lösungen dargestellt werden, die mit dem bezüglichen Salze gesättigt sind. Es gibt also deren sechs; die Fig. 17 gibt die horizontalen Projektionen derselben[1]).

ABPL	ist die	Sättigungsfläche	des	$Cu(NO_3)_2.6\,H_2O$,
BPQRDC	„	„	„	$NaNO_3$,
PQHKL	„	„	„	$CuSO_4.5H_2O$,
QRSGH	„	„	„	$Na_2SO_4.CuSO_4.2\,H_2O$,
RDES	„	„	„	$NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$,
SEFG	„	„	„	$Na_2SO_4.10\,H_2O$.

[1]) Die Fig. 17 kann man als eine Erweiterung der Fig. 16 betrachten. Die Benennung ist bei beiden dieselbe.



Die Sättigungsflächen sind in der Fig. 17 durch die Abkürzungen in Kreisen angedeutet.

Jede zwei der Sättigungsflächen schneiden einander in einer Kurve. Die Kurven stellen Lösungen dar, die mit jenen zwei Bodenkörpern gesättigt sind, welche zu den bezüglichen Flächen gehören.

Diese Kurven sind also quaternäre Sättigungskurven. Es gibt deren neun:

PB ist die Sättigungskurve des $Cu_6 + n$,
PL „ „ „ „ $Cu_6 + Cu_5$,
PQ „ „ „ „ $Cu_5 + n$,
QH „ „ „ „ $Cu_5 + D_2$,
QR „ „ „ „ $n + D$,
RD „ „ „ „ $n + D_1$,
RS „ „ „ „ $D_1 + D_2$,
SE „ „ „ „ $D_1 + s_{10}$,
SG „ „ „ „ $D_2 + s_{10}$.

Unter diesen neun quaternären Sättigungskurven gibt es drei sogenannte Mittelkurven, nämlich PQ, QR und RS. Die übrigen sind sogenannte Seitenkurven.

Ausser den quaternären Sättigungskurven gibt es auch ternäre, welche schon oben erwähnt, und in der Fig. 17 mit denselben Buchstaben wie in der Fig. 16 bezeichnet sind. Es sind dies die Grenzkurven der Sättigungsflächen, wo diese die Pyramidenflächen schneiden.

Die sechs Sättigungsflächen schneiden einander zu je drei in den quaternären Sättigungspunkten, welche Lösungen darstellen, die mit drei Bodenkörpern gleichzeitig gesättigt sind.

Es gibt deren vier, nämlich:

P, die Lösung, gesättigt mit $Cu_5 + Cu_6 + n$,
Q, „ „ „ „ $Cu_5 + D_2 + n$,
R, „ „ „ „ $D_1 + D_2 + n$,
S, „ „ „ „ $D_1 + D_2 + s_{10}$.

Die Tabelle 14 enthält die nötigen Daten zur Konstruktion der Fig. 17.

Von den vielen Schlussfolgerungen, welche aus der Fig. 17 gezogen werden könnten, hebe ich nur eine hervor, die sich auf die Sättigungsfläche des $NaNO_3$ (n) bezieht.

Aus der Fig. 17 erhellt nämlich, dass diese Fläche eine eigenartig gebogene Gestalt hat. Die Kurve PQ nämlich, welche Lösungen darstellt, die mit $Cu_5 + n$ gesättigt sind, schneidet die Kurve BC, welche

Tabelle 14.

System $Cu(NO_3)_2—Na_2SO_4—NaNO_3—CuSO_4—H_2O$.

Zusammenstellung in Molekülprozenten bei 20° (Fig. 17 und 18).

Kom-plex Nr.		Lösung % $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $(NaNO_3)_2$	% Na_2SO_4	Rest % $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $(NaNO_3)_2$	% Na_2SO_4	Feste Phasen
1	(*B*)	10·869	0	1·186	0	—	—	—	—	$n + Cu_6$ (ternär)
2	(*P*)	10·753	0	0·889	0·114	6·980	0	3·983	7·489	$n + Cu_6 + Cu_5$
3	(*L*)	10·743	0·248	0	0	—	—	—	—	$Cu_6 + Cu_5$ (ternär)
4		10·156	0	1·432	0·101	9·768	0	14·454	4·282	$n + Cu_5$
5		6·801	0	3·286	0·137	—	—	—	—	$n + Cu_5$
6		3·969	0	4·287	0·246	7·907	0	5·894	6·545	$n + Cu_5$
7		3·375	0	4·383	0·289	9·640	0	1·336	8·609	$n + Cu_5$
8	(*Q*)	2·558	0	4·704	0·220	7·052	0	14·483	4·051	$n + Cu_5 + D_2$
9	(*H*)	0	2·312	0	1·986	—	—	—	—	$Cu_5 + D_2$ (ternär)
10		0	1·897	0·909	1·420	0	11·412	0·523	4·321	$Cu_5 + D_2$
11		1·655	0	1·802	1·289	0	13·195	1·726	9·594	$Cu_5 + D_2$
12		2·157	0	5·467	0·335	0	6·554	9·148	3·347	$n + D_2$
13		1·477	0	5·984	0·234	0	5·486	15·961	3·780	$n + D_2$
14		0·779	0	6·687	0·341	0	14·952	4·640	14·878	$n + D_2$
15	(*R*)	0	0·070	7·146	0·715	0	0·745	13·520	12·797	$n + D_2 + D_1$
16	(*D*)	0	0	8·198	0·729	—	—	—	—	$n + D_1$ (ternär)
17		0	0·041	7·901	0·732	0	0·014	33·629	5·213	$n + D_1$
18		0	0·063	5·944	1·350	0	3·666	12·683	24·939	$D_1 + D_2$
19	(*S*)	0	0·054	5·636	1·760	0	13·803	3·143	15·673	$D_1 + D_2$ (+ s_{10})
20	(*E*)	0	0	5·764	1·784	—	—	—	—	$D_1 + s_{10}$ (ternär)
21	(*G*)	0	1·654	0	2·560	—	—	—	—	$D_2 + s_{10}$ (ternär)
22		0	1·437	0·376	2·355	0	1·886	0·133	7·752	$D_2 + s_{10}$
23		0	1·305	2·232	1·276	0	4·407	1·207	6·406	$D_2 + s_{10}$
24		0	0·079	4·127	1·422	0	10·278	2·078	13·203	$D_2 + s_{10}$
25		0	0·066	5·394	1·390	0	3·742	0·751	9·971	$D_2 + s_{10}$

$n = NaNO_3$.
$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$.
$Cu_5 = CuSO_4 . 5 H_2O$.
$Cu_6 = Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$.
$D_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.
$D_2 = NaSO_4 . CuSO_4 . 2 H_2O$.

im ternären Systeme $NaNO_3—Cu(NO_3)_2—H_2O$ die Lösungen darstellt, die mit n gesättigt sind.

Diese zwei Schnittpunkte jedoch haben weder theoretische noch experimentelle Bedeutung.

Die eigentümliche Gestalt der Sättigungsfläche des $NaNO_3$ bedingt, dass die horizontalen Projektionen der genannten Fläche und des Cu_5 einander teilweise überlagern.



C. Die vertikale Projektion (Fig. 18).

Die Fig. 18 gibt die Projektion der Raumfigur auf die vertikale Ebene H_2O—$Cu(NO_3)_2$—Na_2SO_4. Die Buchstaben sind dieselben wie in der Fig. 17; aus dem Vergleich erhellt also unmittelbar die Bedeutung der Kurven und Punkte der Fig. 18. Eine weitere Besprechung der vertikalen Projektion kann also unterbleiben.

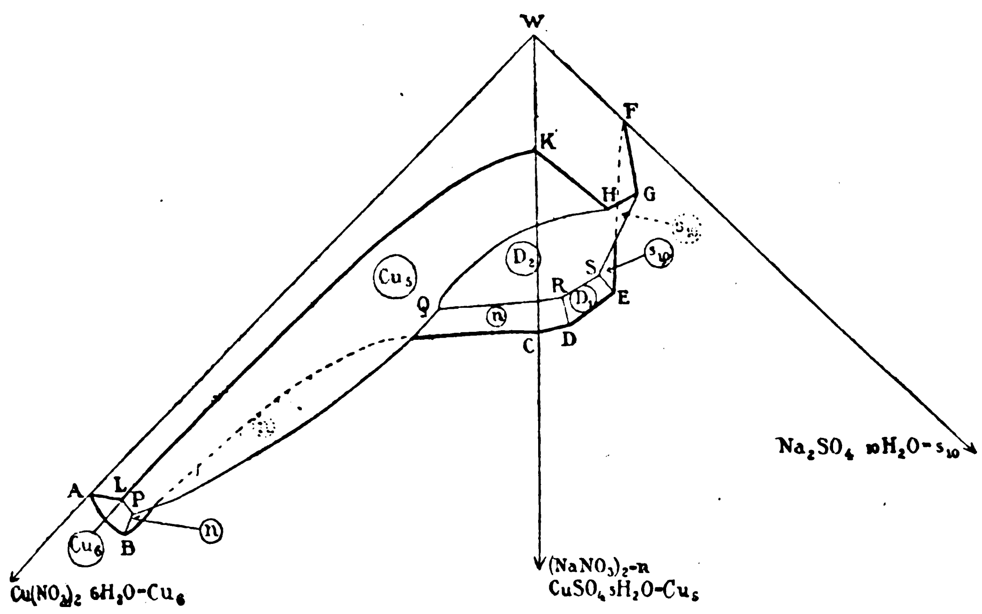


Fig. 18.

In der Fig. 18 sind einige Kurven ausgezogen, andere punktiert. Man denke sich die Figur aus dem Punkte $CuSO_4$ beobachtet.

Die ternären Sättigungskurven sind, insoweit sie auf ebengenannte Weise sichtbar sind, stärker gezogen als die sichtbaren quaternären.

Mit Hilfe der Tabelle 14 ist auch diese Figur konstruiert worden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der im Anfang erwähnten ternären Systeme hat die Existenz folgender Doppelsalze ergeben:

1. $9\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27\,H_2O$ } bei 35°, nicht bei 25°.
2. $11\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17\,H_2O$ } bei 35°, nicht bei 25°.

Die Sättigungskurve des $Li_2SO_4 . H_2O$ besteht aus zwei verschiedenen Teilen.

3. $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.

Dieses Doppelsalz hat 12·8° als niedrigste Temperatur, bei der es als stabiler Bodenkörper auftritt; bei ± 32° verschwindet es als stabiler Bodenkörper, wurde indessen bei 35° noch als metastabiler Bodenkörper gefunden.

4. $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$.

Diese Verbindung wird stabil zwischen 20 und 24·2°, und ist es noch bei 35°.

5. $3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$.

Diese Verbindung wird stabil zwischen 30 und 35°. Weiter wurde die niedrigste Temperatur bestimmt, bei der das anhydrische Na_2SO_4 im ternären Systeme $NaNO_3—Na_2SO_4—H_2O$ als stabiler Bodenkörper auftritt. Gefunden wurde 24·2°.

Im quaternären Systeme:

$$NaNO_3—Na_2SO_4—Cu(NO_3)_2—CuSO_4—H_2O$$

wurden bei 20° keine neuen Doppelsalze gefunden. Nur $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ tritt hier als Doppelsalz auf.

Diese Untersuchungen wurden ausgeführt im anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Leiden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Schreinemakers auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für Hilfe und Rat auszusprechen.

Utrecht, September 1916.

Bücherschau.

Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart von F. Hjelt. Mit 3 Figuren. XII + 556 Seiten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1916. Preis geh. M. 14.—, in Leinw. geb. M. 16.—.

Dem Leserkreise der Zeitschrift ist der Verfasser des vorliegenden umfangreichen Werkes längst als Autor eindringender und feinsinniger geschichtlicher Darstellungen wohlbekannt. So wird man ihm Dank dafür wissen, dass er sich entschlossen hat, sein reiches und eingehendes Wissen auf dem Gebiete der Geschichte seiner Wissenschaft zu einer zusammenfassenden Darstellung der ganzen Entwicklungsbahn zu verwenden, welche die organische Chemie von Beginn bis zur Gegenwart durchmessen hat. Auch finden sich die Erwartungen, die man an die Ausführung eines solchen Werkes zu stellen gewöhnt ist, in sehr weitgehendem Masse erfüllt. Das Buch stellt einen lebendigen und anregenden Lesestoff dar, da der Verfasser sich durchaus nicht auf die Schilderung des abstrakt wissenschaftlichen Materials beschränkt, sondern sich mit bestem Erfolg bemüht hat, sowohl kulturgeschichtliche Streiflichter auf die Zustände der Wissenschaft in den einzelnen Epochen fallen zu lassen, wie auch die führenden Persönlichkeiten durch gelegentliche Kennzeichnung ihres Charakters und Verhaltens dem Leser lebendiger vorzuführen, als das bisher in ähnlichen Werken der Fall zu sein pflegte. Allerdings könnte nach dieser Richtung noch viel mehr geschehen, um insbesondere durch die Anwendung einer unbefangenen Kritik, die neben dem Gelungenen auch das Misslungene und Schiefe in den Gedanken klarlegt, durch welche die einzelnen Forscher auf die Gestaltung der Wissenschaft Einfluss genommen haben, die Geschichte nicht nur der Chemie, sondern aller anderen Disziplinen allmählich von den Schädigungen des Nekrologstiles zu befreien, der bisher wie ein Alp auf der sachlichen Verwertung der Vergangenheit gelegen hat.

Denn es ist doch ein Anlass zu ernstlichem Nachdenken, dass immer wieder Klagen darüber ertönen, wie so wenig die moderne Naturwissenschaft sich um die geschichtliche Entwicklung ihres eigenen Wesens und Inhaltes kümmere, ganz im Gegensatz zu anderen Disziplinen, die zu Zeiten (wie beispielsweise die Philosophie in der eben abgeschlossenen Epoche) sich so gut wie vollständig auf die Schilderung ihrer eigenen Geschichte zurückgezogen hatten. Fragt man einen mitten in der Arbeit stehenden Chemiker nach seiner Meinung über die Sache, so wird er zwar stets bereit sein, theoretisch den Wert der Geschichte ohne Einschränkung zuzugeben, er wird aber eben so regelmässig erklären, dass die Arbeit zur Förderung der Wissenschaft ihn so stark in Anspruch nehme, dass er sich um das Vergangene nicht mehr bekümmern könne, als dies für die Bearbeitung des eben vorliegenden Gegenstandes unmittelbar erforderlich ist. Vergleicht man diese ablehnende praktische Stellung bei theoretischer Bereitwilligkeit mit der Geschwindigkeit, mit der auch fremdartig erscheinende und schwierige neue Denk- und Arbeitsmittel in der Wissenschaft Eingang finden, sobald sie sich als wirksam zur Förderung derselben erwiesen haben, so wird man zu dem Schluss gedrängt, dass die Förderung der Arbeit durch das geschichtliche Studium

nicht genug austrägt, um die darauf gewendete Mühe zu rechtfertigen.

Der Berichterstatter, welcher einen recht erheblichen Teil seiner eigenen wissenschaftlichen Tätigkeit auf historische Arbeiten gewendet hat, kann sicher nicht als ein grundsätzlicher Gegner der historischen Forschung angesehen werden. Wohl aber nimmt er gerade aus dem eben erwähnten Umstande das Recht, darauf hinzuweisen, dass wirklich der bisherige Betrieb der Geschichte der Chemie, wie er von den älteren historischen Disziplinen übernommen worden ist, mit jener praktischen Unbrauchbarkeit behaftet gewesen ist, welche die Ursache der stillen Ablehnung dieses Arbeitsmittels durch den Forscher am Zukünftigen ist. Der leidenschaftliche Kampf der Fachhistoriker gegen die Idee, als gebe es historische Gesetze, ist nur ein besonders auffallender Ausdruck dafür, dass die Geschichte als Wissenschaft methodisch noch in hohem Masse rückständig ist, da sie sich vielfach bewusst auf die Sammlung der Tatsachen beschränkt und deren systematische Verwertung zur Ableitung allgemeiner Gesetze als über die Aufgabe der Geschichte hinausreichend, ablehnt. Erst wenn es einem künftigen Forscher der chemischen Geschichte gelungen sein wird, an einer ganzen Anzahl von Beispielen zu zeigen, wie man auf Grundlage der Koordinaten der Vergangenheit und Gegenwart eine sichere Extrapolation der Entwicklungslinie irgend eines Problems in die Zukunft vornehmen kann (wobei die Sicherheit natürlich um so geringer wird, je weiter die Extrapolation reichen soll), wird der praktische Forscher überzeugt werden können, dass die Geschichte auch zu etwas Reellem brauchbar ist und dass er sie demgemäss unter seine Arbeitsmittel ebenso aufzunehmen hat, wie etwa Mathematik oder irgend ein anderes wissenschaftliches Verfahren.

Diese Auffassung der Geschichte findet sich bei dem Verfasser des vorliegenden Werkes noch nicht klar ausgesprochen, wenn auch die Tendenz einer derartigen Verwertung historischer Arbeiten gelegentlich angedeutet ist. Man wird deshalb diesem Buche dieselbe Prognose stellen können, wie sie sich aus dem bisherigen Schicksal geschichtlicher Werke in unserer Wissenschaft ergibt. Das Buch wird stets mit hoher Achtung erwähnt werden und kein Lehrer wird gelegentlich unterlassen, seine Schüler mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, dass sie das Buch eigentlich studieren sollten. Er wird aber bei dem praktischen Unterricht niemals Gelegenheit nehmen, auf den Erfolg eines etwaigen Studiums des Werkes zurückzukommen, um einem Schüler zu zeigen, dass er dieses oder jenes Problem besser gelöst hätte, wenn er das Buch mit Aufmerksamkeit gelesen hätte.

Dieses Urteil wird noch verstärkt durch einen Umstand, der um so deutlicher in die Erscheinung tritt, je weiter man bei dem Studium des Werkes vorwärts kommt, nämlich die Unzulänglichkeit der methodischen Ordnung, welche der behandelte Gegenstand bei seiner ungeheueren Entwicklung in neuester Zeit aufweist. Auch einem so hervorragend methodisch begabtem Kopfe, wie dem Autor dieses Werkes ist es nicht möglich gewesen, die jüngste Entwicklung der organischen Chemie anders als in Gestalt eines unverbundenen Nebeneinanders vieler einzelner Arbeitsfäden darzustellen, so dass er als Summe dieser Eindrücke die Überzeugung ausspricht, dass die organische Chemie von einer grundlegenden Umgestaltung ihrer allgemeinen Begriffe stehe, von der dann allerdings in erster Linie eine systematische Zusammenfassung des auseinander strebenden Materials zu beanspruchen sein wird.

Was die Einzelheiten anbelangt, so kann sich der Berichterstatter fast überall mit der Auffassung des Autors einverstanden erklären. Nur auf Seite 9 ist diesem ein grober historischer Fehler in die Feder gelaufen, der um so überraschender wirkt, als die Kenntnis des wirklichen Tatbestandes dem Verfasser natürlich vollkommen zur Verfügung steht. Es heisst dort auf Seite 9, Zeile 4: „nachdem Lavoisier den Sauerstoff entdeckt hatte". Bekanntlich hat Lavoisier den Sauerstoff nicht entdeckt, sondern sich die Entdeckung des Sauerstoffs, die zuerst durch Scheele und dann durch Priestley erfolgt war, durch Verschweigung des ihm wohlbekannten eigentlichen Entdeckers anzumassen versucht. *W. O.*

Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtlinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie von W. Herz in Breslau. VI + 142 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1916. Preis M. 4.—.

In dem vorliegenden Werkchen haben wir, soweit dem Berichterstatter erinnerlich ist, die erste Darstellung der Geschichte der Chemie durch einen Autor, dessen eigene wissenschaftliche Tätigkeit um das Gebiet der allgemeinen Chemie sich zentralisiert hat. Demgemäss durfte erwartet werden, dass eine Vertiefung der bisher üblichen Fragestellung gegenüber der Geschichte der Chemie in solchem Sinne bemerkbar sein würde, dass viel mehr, als das bisher geschehen war, die Entwicklung der chemischen Grundbegriffe zur Darstellung gebracht werden würde. Denn um die Herausarbeitung dieser Grundbegriffe hat sich ja die eben gekennzeichnete Richtung der chemischen Wissenschaft die allergrössten Verdienste erworben. Eine Durchsicht des Werkes enttäuscht indessen etwaige in solchem Sinne gehegte Erwartungen. Weder ist dem Autor bewusst geworden, dass z. B. die allmähliche Herausarbeitung des Begriffes des „reinen Stoffes" ein Gegenstand von allergrösster Wichtigkeit für die historische Forschung sein könnte, noch findet man in bezug auf andere grundlegende Begriffe eine entsprechende Fragestellung ausgesprochen und beantwortet. Es sind vielmehr im wesentlichen dieselben Problemstellungen, welche vor mehr als zwei Menschenaltern Hermann Kopp, der hochverdiente Begründer der chemischen Historie, eingeführt hatte.

Ebensowenig wie der Verfasser sachlich über seine Vorgänger hervorragt, lässt er auch bezüglich seiner Stellungnahme zu den Persönlichkeiten der chemischen Wissenschaft einen Fortschritt erkennen. Ein überreichlicher Gebrauch lobender Superlative gibt zwar rühmliches Zeugnis von der Dankbarkeit, die er gegenüber jenen Forschern empfindet, stellt aber das Gegenteil von wissenschaftlicher Bearbeitung der historischen Probleme dar, für welche die Kennzeichnung der Begrenzungen und Unzulänglichkeiten jedes einzelnen Forschers, die ihm aus seiner Natur und aus der Gedankenwelt der Zeit, in welcher er lebte, notwendig anhafteten, nicht weniger wichtig ist, als die seiner positiven Leistungen.

So haben wir es mit einem Werke zu tun, welches die von ihm beanspruchte Stellung ganz wohl ausfüllen wird, da es bezüglich Ungenauigkeiten nur nebensächliche Beanstandungen hervorruft, also für das rein Tatsächliche als brauchbar und zuverlässig anerkannt werden kann. Als eine Persönlichkeit aber, von der man nach der vorgelegten Probe eine wesentliche Förderung der Chemiegeschichte erwarten könnte, tritt uns der auf diesem Gebiete neue Autor nicht entgegen. *W. O.*

Handbuch der voraussetzungslosen Fundamentalwissenschaft von J. Goldschmid. Mit 76 geometrischen Figuren. XIV + 724 Seiten, Wien und Leipzig, Wilhelm Braumüller, K. u. K. Hof- und Universitäts-Buchhändler. Preis K. 24.— = M. 20.—.

Dieses Buch kommt mindestens 100 Jahre zu spät, denn es ist ein Produkt der Naturphilosophie verflossenen Andenkens, welche von dem Grundsatz ausging, dass die ganze Natur sich aus Begriffen oder Anschauungen müsse deduzieren lassen. Der Verfasser bezieht sich auf die Mathematik als diejenige Wissenschaft, welche die Bedeutung und Kraft des deduktiven Verfahrens erkennen lasse. Er befindet sich in dieser Beziehung in einem weitverbreiteten Irrtum, der erst durch die neueren Forschungen über die Grundlagen der Mathematik beseitigt zu werden beginnt. Diese Forschungen haben bekanntlich zu dem Ergebnis geführt, dass alle Gebiete der Mathematik, sie seien noch so allgemein und abstrakt, auf einer meist recht erheblichen Anzahl von sogenannten Axiomen aufgebaut sind. Diese sind keineswegs an sich evident, noch bringen sie ihre Geltung mit ihrer Kenntnis ohne weiteres mit, wie das gewöhnlich von den Axiomen behauptet wird, sondern sie erweisen sich vielmehr als willkürliche Einschränkungen der theoretisch denkbaren Möglichkeiten. Die Brauchbarkeit der Mathematik als Wissenschaft beruht nun darauf, dass sie die Folgen solcher Axiome oder einschränkenden Annahmen erörtert, welche mit den Einschränkungen übereinstimmen, die wir in unserer Erfahrung gegenüber der Mannigfaltigkeit aller denkbaren Kombinationen vorfinden. An sich ist die Mathematik natürlich nicht gehalten, sich ausschliesslich oder auch nur vorwiegend mit den Gebieten zu beschäftigen, welche eine Anwendung auf die Wirklichkeit finden. Tatsächlich hat sowohl die erheblichste Anregung für die mathematische Forschung wie auch die einzige Rechtfertigung dieser Forschung im Sinne einer sozial wertvollen Arbeit darin bestanden, dass sich die Mathematik so gut wie sie konnte überall der Wirklichkeit und ihren Bedürfnissen angeschlossen hat. Das deduktive Verfahren entsteht nur daraus, dass mit der Einführung jedes neuen Axioms zu einer bereits bestehenden Axiomgruppe eine grosse Mannigfaltigkeit von entsprechenden neuen Beziehungen entsteht, welche mit dieser Einführung alsbald gegeben sind, deren Form und Inhalt aber erst durch die tatsächliche Ausführung der Kombination und Aufstellung der aus ihr sich ergebenden Konsequenzen zutage gefördert werden kann. Die deduktive Arbeit besteht also keineswegs, wie das häufig angenommen wird, in der Schaffung von Neuem aus gegebenen einfachsten Elementen, sondern sie besteht in der Aufdeckung der mit den Elementen gleichzeitig gegebenen Beziehungen, welche Aufdeckung gemäss der eindimensionalen Beschaffenheit unseres Denkens nicht gleichzeitig mit dem neuen Axiom zutage tritt, sondern reihenweise erfolgen muss.

Hieraus ergibt sich, dass die offenbar sehr fleissige und mit völliger Hingebung ausgeführte Arbeit, die der Verfasser an sein Buch gewendet hat, völlig nutzlos gewesen ist. Ebenso nutzlos würde es für den Leser sein, sich in die Resultate dieser von falschen Voraussetzungen ausgehende Arbeit zu vertiefen.

W. O.

Diffusion und Osmose unter der Wirkung kapillarelektrischer Kräfte.

Von

Toni Hamburger.

(Eingegangen am 4. 2. 17.)

Die alltägliche und so viel studierte Erscheinung der Diffusion und Osmose durch Membranen birgt nach wie vor eine Fülle ungelöster Probleme. Auch van't Hoffs Theorie der Lösungen, die von Pfeffers osmotischen Druckmessungen ausging, hat daran wenig geändert; selbst der einfachste Grenzfall der maximalen Osmose bei Zwischenschaltung einer semipermeablen Membran zwischen eine Lösung und das reine Lösungsmittel bedarf insofern weiterer Erforschung, als die Natur der Semipermeabilität unaufgeklärt, und damit auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel einstellt, bisher undefinierbar ist. Die Erklärungsschwierigkeiten wachsen, sobald gemäss den Eigenschaften der gewöhnlichen Membranen Osmose und Diffusion nebeneinander hergehen. Aber gerade dieser häufigste Fall ist für viele Fragen, so besonders für die Fragen des Stoffaustausches in den Organismen, von fundamentaler Bedeutung, und daher ist es nur begreiflich, dass die Etappen auf dem Weg zu unseren heutigen Kenntnissen von den Vorgängen der Diffusion und Osmose häufig den Namen von Physiologen tragen, wie Dutrochet, A. Fick, C. Ludwig, de Vries und Pfeffer. Auch die folgenden Untersuchungen knüpfen an die Physiologie an; sie beschäftigen sich im wesentlichen mit der Nachprüfung der Angaben von Pierre Girard, der, von physiologischen Fragen ausgehend, eine Anzahl rein physiko-chemischer und physiologischer Experimente anstellte, nach deren Ergebnis eine sehr weitgehende Beteiligung kapillarelektrischer Erscheinungen bei der Diffusion und Osmose anzunehmen wäre[1]). Diese Nachprüfung war geboten, weil einesteils die Unzulänglichkeit der experimentellen Angaben und der theoretischen Erörterungen Zweifel an der Richtigkeit weckte,

[1]) Girard, Compt. rend. de l'Acad. **146**, 927 (1908); **148**, 1047 u. 1186 (1909); **150**, 1446 (1910); **153**, 401 (1911); **156**, 1401 (1913); Compt. rend. de la Soc. de Biol. **74**, 520 (1913); **76**, 532 u. 839 (1914).

anderenteils im Fall der Bestätigung die Konsequenzen von grosser Bedeutung sind; hinzu kommt, dass neuerdings die Stimmen, welche dem kapillarelektrischen Faktor bei der Diffusion und Osmose das Wort reden, sich mehren, so dass eine Sonderung richtiger und falscher Beobachtungen um so nötiger wird. Die Nachprüfung erstreckte sich allein auf die physiko-chemischen Experimente Girards. Diese sollen nun zuerst beschrieben, kritisiert und mit denen anderer Autoren zusammengestellt werden: danach werden unsere eigenen Versuche angeführt.

Girards Beobachtungen betreffen 1. die kapillarelektrische Ladung der Membran, 2. die Diffusion und 3. die Osmose unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte. In dieselben Kapitel sind unsere eigenen Versuche geordnet.

1. Versuche über den Einfluss von Membranen auf die elektromotorische Kraft von Ketten: Man denke sich die Membran zerstückelt und die Teile in einer Elektrolytlösung suspendiert; dann werden diese Teile nach Perrin[1]) in Gegenwart „aktiver" Ionen, wie besonders H^+, OH^- oder dreiwertiger Ionen, geladen; jeder Teil ist von einer Helmholtzschen Doppelschicht umgeben. Diese Ladungen können, wenn die Teile zur intakten Membran zusammengefügt sind, in der Membran derart geordnet sein, dass von einer Fläche zur anderen ein Potentialsprung entsteht, die Membran ist „polarisiert". Solche Membranpolarisation kommt in folgenden Versuchen von Girard[2]) in Betracht:

Liegt eine Membran in einer Konzentrationskette im Diffusionsgefälle des Elektrolyten zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2, und handelt es sich um einen aktiven Elektrolyten im Sinne von Perrin, so ist die Diffusions-E. K. zwischen c_1 und c_2 kleiner als ohne Membran; sie beträgt z. B. an der Grenze:

$$\frac{m}{10} HCl \left| \frac{m}{500} HCl \right. \text{ statt } \pi = 0{\cdot}060 \text{ Volt nur } \pi = 0{\cdot}024 \text{ Volt,}$$

wenn ein Diaphragma von $CrCl_3$ zwischengeschaltet ist. Girard gibt folgende Erklärung: Sobald die Kette geschlossen wird, bewirkt der Strom, dass die Elektrolytlösung, welche in den Poren der Membran entgegengesetzte Ladung führt als die Membransubstanz, elektroosmotisch bewegt wird. Die mitgeführten Ladungen erzeugen eine Polarisation der Membran; die durch die Konvektion entstehende polarisatorische Kraft ist der Diffusions-E. K. entgegengerichtet. Konstruieren wir einen bestimmten Fall — Girard teilt nicht mit, wie seine Ketten zu-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **136,** 1388 u. **137,** 513 (1903); Journ. de Chim. phys. **2,** 601 (1904).

[2]) Compt. rend. de l'Acad. **146,** 927 (1908).



sammengestellt waren —, nehmen wir z. B. die Kette $H_2 \mid c_1 HCl \mid c_2 HCl \mid H_2$ ($c_1 > c_2$), so fliesst der Strom von rechts nach links, die Diffusions-E. K. ist von links nach rechts gerichtet, und da der negative Poreninhalt sich von links nach rechts bewegen würde, so würde eine Konvektions-E. K. hinzukommen, welche der Diffusions-E. K. entgegengerichtet ist. Entsprechendes müsste für die Kette $H_2 \mid c_1 NaOH \mid c_2 NaOH \mid H_2$ gelten.

Zum Beweis dafür, dass die Membran durch den Stromschluss polarisiert wird, führt Girard an, dass, wenn man die Membran herausnimmt und verkehrt wieder einsetzt, die elektromotorische Kraft um ebensoviel steigt, wie sie vorher gesunken war. Dass es sich wirklich um Polarisation durch Elektroosmose handelt, schliesst Girard aus folgendem Verhalten: Man könnte ja annehmen, dass die Membran, die im Konzentrationsgefälle des Elektrolyten liegt, schon durch die osmotische Strömung von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung hin polarisiert wird — die Richtung dieses Konvektions-π würde eine Vergrösserung, nicht eine Verkleinerung des Diffusions-π bedeuten —; nun teilt aber Girard mit, dass die Membran denselben Einfluss auf die E. K. hat, gleichgültig, ob man die Kette nach dem Schema c_1 | Diaphragma | c_1 | c_2 oder nach dem Schema c_1 | Diaphragma | c_2 aufbaut; die Membran braucht nach Girard also gar nicht im osmotischen Gefälle zu liegen, wenn sie nur irgendwo im aktiven Elektrolyten liegt, welcher entgegengesetzte Ladung annimmt, wie die Membransubstanz, dann muss beim Stromschluss Konvektion durch Elektroosmose zustande kommen. Wir wollen gleich hier einschalten, dass wir dies letzte Ergebnis von Girard nicht bestätigen können (vgl. S. 393).

Bei anderer Gelegenheit entwickelt Girard etwa folgende Vorstellung von der Wirkung der Membran[1]): Wenn die Membran im Diffusionsgefälle eines kapillaraktiven Elektrolyten liegt, so lädt sie sich auf der der grösseren Konzentration zugekehrten Seite mit der Ladung des aktiven Ions. Das hat zur Folge, dass die Diffusion des aktiven Ions oder auch anderer Ionen von der gleichen Ladung durch elektrostatische Abstossung von der Membran verringert wird; für den Fall, dass Säure oder Base diffundierender Elektrolyt ist, würde das gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der Diffusions-E. K. sein. Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Die Porenwandungen der Membran, die im Konzentrationsgefälle des Elektrolyten liegt, adsorbieren auf seiten der grösseren Konzentration mehr von den aktiven Ionen als auf Seiten der kleineren Konzentration, dadurch kommt ein Potentialgefälle in

[1]) Girard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. 76, 840 (1914).

der Membran zustande; dieses ist im Fall von Säure oder Base der Diffusions-E. K. entgegengerichtet, letztere wird also durch ersteres geschwächt.

Diesen Angaben von Girard wollen wir nun zunächst einige andere an die Seite stellen: Auch Cybulski und Dunin-Burkowski[1]) untersuchten den Einfluss von Diaphragmen auf den Potentialsprung $\frac{m}{10} HCl \Big| \frac{m}{100} HCl$; sie fanden:

ohne	Diaphragma			$\pi =$	0·0395
mit	„	aus	Fischblase	$=$	0·0328
„	„	„	Eiweiss	$=$	0·0119
„	„	„	Gelatine	$=$	— 0·0045
„	„	„	Pergamentpapier	$=$	0·0442

Es findet also, wie in den Versuchen von Girard, bei Fischblase, Eiweiss und Gelatine eine Abnahme, nur bei Pergament eine Zunahme des Diffusions-π statt. Man wird das ganz allgemein so deuten, dass durch die ersten drei Membranen die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, durch Pergament die Geschwindigkeit des Anions relativ verlangsamt wird. Eine Erklärung für den Einfluss der drei aus eiweissartigen Stoffen aufgebauten Membranen, welche nicht, wie die Erklärung von Girard, elektrostatische Einflüsse zugrunde legt, könnte mit Parnas[2]) vielleicht darin gesehen werden, dass die Eiweisskörper als amphotere Elektrolyte H^+ binden, so dass an Stelle des geschwinden H^+-Ions nun langsame komplexe Eiweisskationen die Stromleitung teilweise übernehmen[3]). Die Zunahme des Potentialsprungs durch Pergamentzwischenschaltung ist bisher nicht erklärt.

Mines[4]) untersuchte folgende Kette:

$$\frac{m}{8} NaCl \Big| \frac{m}{80} NaCl \Big| \frac{m}{8} NaCl \text{ in Gelatine} \Big| \frac{m}{8} NaCl.$$

Die Stromrichtung geht von rechts nach links. Das heisst: bei der $NaCl$-Diffusion, bei welcher das Anion als das geschwindere voraus-

---

[1]) Cybulski u. Dunin-Borkowski, Bull. de l'Acad. de Cracovie 1906, 660. Siehe ferner: Worm-Müller, Pogg. Ann. d. Phys. **140, 116** (1870); Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie 28 (1898).

[2]) Nach brieflicher Mitteilung.

[3]) Fraglich erscheint bei dieser Annahme nur, ob nicht die Eiweisskationen an Zahl zu weit hinter den H-Ionen zurücktreten.

[4]) Journ. of Physiology **42**, 309 (1911).



eilt, wird durch die Zwischenschaltung der Gelatinemembran die Geschwindigkeit des Cl^- relativ verlangsamt, hier wird also, ähnlich wie in den Versuchen von Girard mit HCl, das Diffusionspotential verringert. Mines tauchte nun die Membran für kurze Zeit in 0,01 molare Lösungen von Salzen seltener Erden, und lud ihre Substanz dadurch positiv auf; wurde sie dann wieder in die Konzentrationskette eingesetzt, so ging der Strom umgekehrt von links nach rechts, d. h. die Cl-Ionen wurden nunmehr relativ beschleunigt. Eine Erklärung dafür gibt Mines nicht. Man könnte im Anschluss an Girard (vgl. S. 387) sagen: Die positiv geladene Membran zieht von dem in sie hineindiffundierenden $NaCl$ die Anionen Cl^- an und stösst die Kationen Na^+ zurück, der Diffusionspotentialsprung in der Membran wird also jetzt, anstatt verkleinert, vergrössert, und daher die Umkehrung der Stromrichtung.

2. Membrandiffusion unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte: Girard hat festgestellt[1]), dass die Diffusion von Säuren und Laugen durch eine Membran (— welcher Art die Membran bei seinen Versuchen war, ist nicht angegeben —) im Verhältnis zu der der Neutralsalze verzögert wird. Die Erklärung, die er dafür (loc. cit. S. 1048) angibt, ist unverständlich. Im Zusammenhang mit der Angabe im vorigen Abschnitt (vgl. S. 387) kann man annehmen, dass die Geschwindigkeit des kapillaraktiven Ions durch die Ladung der von demselben Ion aufgeladenen Membran verringert wird; das wäre mit einer Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit gleichbedeutend[2]).

Girard teilt ferner Versuche mit, in denen die Membran eine Neutralsalzlösung von reinem Wasser trennte, und in denen überdies zur Polarisation der Membran auf seiten des Salzes eine kleine Menge Säure oder Lauge hinzugesetzt wurde. Von diesen Zusätzen erwartet er eine Verlangsamung oder Beschleunigung der Salzdiffusion, je nachdem das erzeugte Membranpotential mit dem Diffusionspotential entgegengesetzte oder gleiche Richtung hat. Dieser Schluss von Girard ist aber fehlerhaft. Denn, wenn auch der Potentialsprung an der Grenze der zwei Lösungen durch die Membraneinschaltung vergrössert wird (— Potentialmessungen sind nicht mitgeteilt —), so folgt daraus noch keine Vergrösserung der Diffusions-

---

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **148**, 1047 (1909); auch **150**, 1446 (1910).

[2]) Auch die Annahme von Parnas (vgl. S. 388), dass die H^+- oder OH^--Ionen sich mit dem Eiweiss der Membran zu Komplexionen vereinigen, würde die Verzögerung verständlich machen.

geschwindigkeit; denn, wenn z. B. das Diffusionspotential $\frac{u-v}{u+v} R \ln \frac{c_1}{c_2}$ dadurch sich vergrössert, dass v kleiner wird, so nimmt die von $u.v$ abhängige Diffusionsgeschwindigkeit ab.

An Versuchen hierüber werden von Girard nur zwei mitgeteilt; der eine ergab, dass aus einer Normallösung von $MgCl_2$ durch eine Gelatinemembran in 30 Minuten 12 mg, nach Ansäuerung der $MgCl_2$-Lösung nur noch 3·5 mg passierten. Die einzige Angabe, die die von Girard geforderte Beschleunigung bei Umdrehung des Membranpotentials beweisen soll, ist das folgende wörtliche Zitat des zweiten Versuchs: „Inversement une trace de soude dans une solution de $NaCl$ saturée suffit à doubler presque pour ce sel la perméabilité d'une membrane en gélatine." Es sei gleich hinzugefügt, dass wir diesen Versuch nicht reproduzieren konnten (vgl. S. 407 ff.). Girard folgert, dass die grossen Variationen in der Durchlässigkeit lebender Zellen, welche ein Intervall von weitgehender Permeabilität bis zu fast völliger Impermeabilität umfassen, auf diese Weise elektrostatisch erklärt werden könnten.

3. Membranosmosen unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte: Lässt man an eine Membran zwei isotonische Lösungen angrenzen, von denen die eine einen kapillaraktiven Elektrolyten, die andere einen Nichtleiter oder inaktiven Elektrolyten enthält, so kommt es nach Girard[1]) zu einer Osmose, deren Richtung jeweils nach der Natur des Elektrolyten wechselt, und die nach Girard als Elektroosmose aufzufassen ist. Girard teilt folgende Tabelle mit:

	Ladung der Membransubstanz	Diffusions-potential	Richtung der Osmose	Grösse der osmot. Bewegung
1. KCl $NaCl$				0
2. KCl Na_2SO_4				0
3. $MgSO_4$ Rohrzucker				0
4. Rohrzucker Weinsäure	+	+ —	↑	33
5. Rohrzucker $Pb(NO_3)_2$	+	— +	↓	10
6. Rohrzucker K_2CO_3	—	+ —	↓	30
7. Weinsäure Na_2SO_4	+	— +	↓	20

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **153**, 401 (1911).

In Versuch 1—3 findet gar keine Osmose statt, weil die Lösungen untereinander isotonisch und die Elektrolyte „inaktiv" sind. In den Versuchen 4—7 ist für die wechselnde Richtung in der Osmose nach Girard massgebend, erstens die Ladung des aktiven Ions, von welcher die Ladung der Membran abhängt, zweitens die Richtung der Diffusions-E.K.

Diesen Versuchen sind ältere und neuere Versuche anderer Autoren verwandt. So finden sich schon in den klassischen Mitteilungen von Graham[1]) Fälle von sogenannter „negativer Osmose", in denen das Lösungsmittel sich gegen das osmotische Gefälle, von Orten grösserer zu Orten geringerer Konzentration bewegte, und dabei handelte es sich um die Diffusion „aktiver" Elektrolyte; z. B. gibt Graham an, dass aus einer Rohrzuckerlösung von grösserer Konzentration Lösungsmittel durch die Membran in Sodalösung von geringerer Konzentration übergeht, und dass sich Weinsäure- oder Oxalsäurelösung durch eine Schweinsblase in Wasser hineinbewegt. Bartell[2]) fand neuerdings Fälle von negativer Osmose bei der Diffusion von Neutralsalzen durch Porzellandiaphragmen, die Art der Salze ist massgebend dafür, ob positive oder negative Osmose erfolgt; alle K- und NH_4-Salze gaben z. B. positive Osmose, auch Natriumsulfat, Natriumacetat und Lithiumsulfat, dagegen die Chloride und Nitrate von Na und Li, ferner Zink- und Magnesiumsalze gaben negative Osmose. Bartell meint, dass die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen für den Effekt massgebend ist (daher nehme die positive Osmose von K und NH_4 über Na zu Li ab), er konstatiert aber selber Ausnahmen von der Regel. Seiner Ansicht nach ist die negative Osmose als Elektroosmose infolge verschiedener Adsorption der jeweils anwesenden Kationen und Anionen aufzufassen; genauer spricht er sich darüber nicht aus. Zu den Versuchen von Bartell hat neuerdings Freundlich[3]) Stellung genommen; er verweist darauf, dass die Flüssigkeitsbewegung gegen den osmotischen Druck als Arbeitsleistung eines elektrischen Stromes aufzufassen sein dürfte, indem die Arbeit der Diffusion zur Geltung kommt; man brauchte dafür nur anzunehmen, dass die Wand der Porzellanporen die Rolle des „äusseren Schliessungsbogens" zwischen den entgegengesetzt geladenen Enden der Poren übernimmt, dass also während der Diffusion Lokalströme in der Membran zirkulieren. Wir fügen hinzu, dass die Reihenfolgen der Kationen und Anionen, die sich aus Bartells Versuchen ergeben, wenn man die Osmosen nach Richtung und Grösse ordnet, offenbar mit den üblichen

[1]) Philosoph. Transact. **144**, 177 (1854).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 646 (1914).
[3]) Kolloid. Zeitschr. **18**, 11 (1916).

Reihen übereinstimmen, denen man beim Einfluss auf die Oberflächenspannung, auf die Hydratation, die Quellung u. a. begegnet; Adsorbierbarkeit und lyotropes Verhalten werden also bei einer Theorie dieser Erscheinungen eher zu erwägen sein als die relative Wanderungsgeschwindigkeit. Unsere eigenen Versuche unterstützen diese Ansicht.

Neue Versuche.

Wie schon gesagt, beziehen sich unsere eigenen Versuche, die zur Nachprüfung der Angaben von Girard und zur weiteren Vertiefung der Kenntnisse von der Membrandiffusion ausgeführt wurden, gerade so wie die bisher referierten Versuche auf die Messung von Membranpotentialen und auf die Messung von Diffusion und Osmose unter dem Einfluss von Aufladungen der Membran durch Ionenadsorption.

I. Der Einfluss der Membranladung auf die Diffusions-E. K.

Ein Teil der hierher gehörenden Versuche wurde so ausgeführt, wie einige Versuche von Girard und von Cybulski und Dunin-Borkowski; es wurden verschiedene Sorten von Membranen in das Diffusionsgefälle eines aktiven Elektrolyten eingelegt, und zugesehen, wie sich dadurch die Diffusions-E. K. π der freien Diffusion ändert.

1. Kette: $Hg, HgCl \left| \frac{1}{10} KCl \right| \frac{1}{100} KCl \left| \frac{1}{100} HCl \right\| \frac{1}{10} HCl \left| \frac{1}{10} KCl \right| HgCl, Hg.$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{10}\, HCl \text{ und } \frac{1}{100}\, HCl.\right)$$

ohne Membran				$\pi = 0{\cdot}0365$
mit Membran	I	aus	Chromat-Gelatine	$= 0{\cdot}0277$
„ „	II	„	„	$= 0{\cdot}0275$
„ „	III	„	„	$= 0{\cdot}0211$
„ „		„	Schweinsblase	$= 0{\cdot}0065$
„ „		„	Pergamentpapier	$= 0{\cdot}0350$
„ „		„	Kollodium	$= 0{\cdot}0368.$

Die Diaphragmen aus Schweinsblase und aus belichteter Ammoniumchromat-Gelatine verkleinern also das Diffusionspotential der Salzsäure. Auch Pergamentpapier wirkt ebenso, wenn auch nur ganz schwach. Cybulski und Dunin-Borkowski fanden, wie (S. 388) erwähnt, bei Pergament Vergrösserung des Potentials. Kollodium ist ohne Einfluss.

2. Durch Salzsäure werden Schweinsblase und Gelatine natürlich

allmählich angegriffen; ein rein chemischer Einfluss ist auch insofern denkbar, als die H-Ionen mit den Eiweisskörpern oder der Gelatine Komplexionen bilden, die an Stelle der H-Ionen den Elektrizitätstransport besorgen (vgl. S. 388). Deshalb wurde in der folgenden Versuchsreihe als „indifferenterer" Elektrolyt Cernitrat zur Aufladung der Membran verwendet:

$$\text{Kette: } Hg,\ HgCl \left| \frac{1}{10}\ KCl \right| \frac{1}{500}\ KCl \left| \frac{1}{500}\ Ce(NO_3)_3 \right\| \frac{1}{50}\ Ce(NO_3)_3 \left| \frac{1}{50}\ KCl \right| \frac{1}{10}\ KCl \mid HgCl,\ Hg.$$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{500}\ Ce \text{ und } \frac{1}{50}\ Ce\right).$$

Ohne Membran				$\pi = -0{\cdot}0187$ [1])
mit Membran	I	aus	Chromat-Gelatine	$= -0{\cdot}0411$
„ „	II	„	„	$= -0{\cdot}0411$
„ „		„	Schweinsblase	$= -0{\cdot}0467$
„ „		„	Pergamentpapier	$= -0{\cdot}0254$
„ „	I	„	Kollodium	$= -0{\cdot}0200$
„ „	II	„	„	$= -0{\cdot}0187.$

Auch diesmal wird von seiten des Diaphragmas aus Schweinsblase und Chromat-Gelatine ein starker, von seiten des Pergamentpapiers ein schwacher, und von seiten des Kollodiums so gut wie gar kein Einfluss auf die E. K. der Diffusion des aktiven Elektrolyten ausgeübt. Diesmal steigt aber der Potentialsprung, statt dass er fällt. Das bedeutet jedoch hier wie dort relative Verlangsamung des aktiven Ions durch die Membran, weil bei HCl das Kation, bei Cernitrat das Anion in der Diffusion vorauseilt.

3. Folgender, von Girard angegebener Versuch (vgl. S. 387) wurde wiederholt:

$$\text{Kette: } Hg,\ HgCl \left| \frac{1}{10}\ KCl \right| \frac{1}{100}\ KCl \left| \frac{1}{100}\ HCl \right| \frac{1}{10}\ HCl \left\| \frac{1}{10}\ HCl \right| \frac{1}{10}\ KCl \mid HgCl,\ Hg.$$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{10}\ HCl \text{ und } \frac{1}{10}\ HCl\right).$$

---

[1]) Das Minuszeichen bedeutet umgekehrte Richtung der Diffusions-E. K. als wie in der vorigen Versuchsreihe; der Strom fliesst in Richtung von links nach rechts.

Die Membran (Chromat-Gelatine) liegt also in der Kette, aber nicht im Diffusionsgefälle. Nach Girard nimmt auch dann die E. K. der Kette ab, gerade so, als wenn die Membran an der Grenze des Konzentrationssprunges läge. Wir können das nicht bestätigen, die Membran ist ohne Einfluss. Damit fällt auch Girards elektroosmotische Hypothese (vgl. S. 387), während sein zweiter Deutungsversuch sich auch unseren Ergebnissen anpasst.

4. Unsere übrigen Versuche sind mehr den Minesschen Experimenten vergleichbar (S. 388). Es wurde nämlich auch von uns untersucht, welchen Einfluss auf die Diffusion eines „inaktiven" Neutralsalzes (z. B. *NaCl*) es hat, wenn die Membran durch einen „aktiven" Elektrolyten aufgeladen wird. Mines nahm diese Aufladung durch kurzes Eintauchen der Membran und nachfolgendes kurzes Abspülen des kapillaraktiven Elektrolyten vor; wir setzten den aktiven Elektrolyten beiderseits von der Membran in der gleichen Konzentration zu. Das ergibt für die Versuche über Diffusion und Osmose, die später erörtert werden (Abschnitt II und III), und in denen wir ebenso verfuhren, viel übersichtlichere Verhältnisse als in den entsprechenden Versuchen von Girard, in denen der aktive Elektrolyt nur auf einer Seite der Membran vorhanden war, und tut doch, entgegen den Angaben von Girard, für die Wirksamkeit der Membran die gleichen Dienste (vgl. S. 408ff.).

Die Versuche wurden entsprechend dem folgenden Beispiel angeordnet:

Kette: $Hg,\ HgCl \left| \frac{1}{10}\ NaCl \right| \underset{a}{\frac{1}{10}\ NaCl} \Big\| \underset{b}{\frac{1}{100}\ NaCl} \Big| \frac{1}{10} NaCl \mid HgCl,\ Hg.$

Die Membran aus Chromat-Gelatine liegt zwischen a und b. Die Stromrichtung geht von rechts nach links. Die Messung der E. K. ergibt 0·0006 Volt. Dann wird a und b ersetzt durch $\frac{m}{10} NaCl + \frac{m}{500} Ce(NO_3)_3$, bzw. $\frac{m}{100} NaCl + \frac{m}{500} Ce(NO_3)_3$. Die E. K. beträgt jetzt 0·0026 Volt. Der linke Pol ist also positiver geworden. Diese Steigerung findet nicht statt, wenn *Ce* zu den beiden *NaCl*-Lösungen zugesetzt wird, nachdem die dazwischenliegende Membran entfernt ist. Nach 24 stündigem Auswässern des *Ce* aus der Membran beträgt die E. K. — 0·0015 Volt.

Als positive oder Pluswirkung werden wir weiterhin diejenige Wirkung auf die Membran bezeichnen, welche, wie eben in dem Beispiel, den linken Pol der Kette positiver macht.

In dieser Weise wurde untersucht: a) der Einfluss verschiedener

Salze als kapillaraktiver Elektrolyte auf die Membran, b) der Einfluss der Diffusion verschiedener „inaktiver“ Salze auf die E. K., c) der Einfluss von Farbstoffen als aktiven Elektrolyten, d) der Einfluss von Säuren und Basen als aktiven Elektrolyten. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen; darin bedeuten die Zahlen unter 2 die E. K. unter dem membranaufladenden Einfluss der aktiven Elektrolyte; die Zahlen unter 1 und 3 die E. K. vor diesem Einfluss und nachdem der aktive Elektrolyt durch Wässern aus der Membran wieder entfernt ist.

a) Der Einfluss verschiedener Salze als kapillaraktiver Elektrolyte.

	1.	2.	3.
$Ce(NO_3)_3\ \frac{m}{500}$	0·0006	0·0026	— 0·0015
„ „	0·0000	0·0025	0·0008
„ „	0·0012	0·0049	0·0014
$[Co(NH_3)_6]Cl_3\ \frac{m}{500}$	0·0012	0·0030	—
$K_4[Fe(CN)_6]\ \frac{m}{100}$	0·0008	— 0·0064	— 0·0009
„ „	0·0030	— 0·0088	0·0015
Na-Citrat $\frac{m}{100}$	0·0035	— 0·0068	—
$K_2SO_4\ \frac{m}{100}$	0·0010	— 0·0028	—
$KJ\ \frac{m}{100}$	— 0·0088	— 0·0185	—

Die Tabelle lehrt, dass das Cer- und das Hexamminkobaltsalz in positivem Sinn wirken, das Ferrocyanid und Citrat, in schwächerem Mass auch das Sulfat und Jodid, in negativem Sinn. Dies entspricht einer der Annahmen, die Girard zur Erklärung seiner Versuche machte, und die auf S. 387 erwähnt wurde; wie die Versuche von Mines (S. 388), so kann man also auch unsere Versuche folgendermassen deuten: Wenn die Membran durch Cer- oder Hexamminkobaltiion positiv geladen ist, so wird die Geschwindigkeit des in die $\frac{m}{100}$ $NaCl$-Lösung vorausdiffundierenden Cl-Ions relativ vergrössert, die des Na^+ verkleinert, der linke Pol der Kette wird daher positiver; umgekehrt, wenn die Membran durch Ferrocyanid-, Citrat-, Sulfat- oder Jodid-Ion negativ geladen ist.

Die Abhängigkeit der Membranladung, und dadurch der E. K. von der Konzentration der aktiven Elektrolyte ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen:

$Ce(NO_3)_3$		$K_4Fe(CN)_6$	
0	+ 0·0012	0	+ 0·0030
$\frac{m}{1000}$	0·0032	$\frac{m}{1000}$	0·0014
$\frac{m}{500}$	0·0050	$\frac{m}{500}$	0·0007
$\frac{m}{250}$	0·0064	$\frac{m}{250}$	— 0·0008
0	0·0014	$\frac{m}{100}$	— 0·0088
		0	+ 0·0015

Die Membranwirkung nimmt also mit steigender Konzentration an aktivem Elektrolyt zu, nach welchem Gesetz, ist nicht untersucht.

b) Der Einfluss der Diffusion verschiedener Salze.

In den bisherigen Versuchen war $NaCl$ diffundierender Elektrolyt. In den folgenden Versuchen war $NaCl$ durch $LiCl$, K_2SO_4 oder $K.CH_3COO$ ersetzt. Das Diffusionspotential an sich wird dabei dadurch variiert, dass bei $NaCl$ und $LiCl$ das Anion, bei K-Acetat das Kation die grössere Wanderungsgeschwindigkeit hat, während bei K_2SO_4 sich beide Ionen ungefähr gleich schnell bewegen.

	1.		2.
$LiCl$	0·0045	$+\frac{m}{500}Ce$	0·0056
K_2SO_4	— 0·0233	„	— 0·0058
$K.CH_3COO$	— 0·0360	„	— 0·0289

Die positive Aufladung der Membran durch Cer hat also alle dreimal positive Wirkung. Geht man von der abermals herangezogenen Girardschen Annahme aus, so ist das auch zu erwarten; denn dann muss die Wanderungsgeschwindigkeit des bei der Acetatdiffusion vorauugehenden K^+ relativ verkleinert, die des Anions $CH_3.COO^-$ relativ vergrössert, der rechte Pol der Kette demnach weniger positiv, der linke also positiver werden.

c) Der Einfluss von Farbstoffen als kapillaraktiven Elektrolyten.

Wenn die Aufladung der Membran durch Adsorption der aktiven Elektrolyte stattfindet, wie es namentlich nach den Untersuchungen von Freundlich[1]) als feststehend gelten kann, dann sollte auch durch die oberflächenaktiven Ionen der Farbstoffe eine ähnliche Wirkung wie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910); ferner Freundlich u. Schucht, ebenda **85**, 641 (1913).

etwa durch Ce^{+++} oder $Fe(CN)_6^{\equiv}$ zu erzielen sein. Die folgenden Versuche, in denen sowohl basische als auch Säurefarbstoffe verwendet wurden, zeigen, dass das in der Tat der Fall ist. (Die dritte Zahlenkolonne gibt die E. K. an, welche bei gleichzeitiger Wirkung von Farbstoff und kapillaraktivem Salz beobachtet wurden.)

Basische Farbstoffe:

1.		2.		
— 0·0077	+ 0·1% Methylengrün:	— 0·0008	$+ \frac{m}{1000}$ *Ce*:	+ 0·0011
— 0·0002	„	+ 0·0002	$+ \frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0015
— 0·0039	+ 0·1% Safranin:	— 0·0017	$+ \frac{m}{500}$ *Ce*:	0
— 0·0031	„	— 0·0015	$+ \frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0033

Säurefarbstoffe:

— 0·0027	+ 0·1% Cyanol:	— 0·0044	$+ \frac{m}{1000}$ *Ce*:	— 0·0010
— 0·0001	„	— 0·0008	$+ \frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0021
— 0·0023	+ 0·1% Lichtgrün:	— 0·0066	$+ \frac{m}{1000}$ *Ce*:	— 0·0031
— 0·0010	„	— 0·0030	$+ \frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0047

Es ergibt sich also, dass die basischen Farbstoffe positiv, die Säurefarbstoffe negativ wirken, dass die positive Farbwirkung durch *Ce* verstärkt, durch Zitrat geschwächt, die negative durch Zitrat verstärkt und durch *Ce* geschwächt wird. Warum gerade die genannten Farbstoffe geprüft wurden, hat seine besonderen Gründe, die später (S. 417) ersichtlich werden.

d) Der Einfluss von Säure und Lauge als aktiven Elektrolyten.

Bei diesen Versuchen kam es zu unvorhergesehenen Schwierigkeiten; die Säuren übten bei ihrem Einfluss auf die Membranen aus Chromat-Gelatine nicht die erwartete positive, Lauge nicht die erwartete negative Wirkung aus. Zunächst zeigte sich, dass nach dem Zusatz der aktiven Elektrolyte die E. K. der Ketten nicht, wie sonst, relativ rasch konstant wurde, sondern sich stundenlang änderte. Ein Versuch mit H_2SO_4 verlief z. B. folgendermassen (die E. K. sind in Millivolt angegeben):

ohne H_2SO_4	sofort	+ 0·35
	nach 15′	+ 0·41
	„ 30	+ 0·43
$\frac{m}{1200}$ H_2SO_4	sofort	+ 3·15
	nach 15′	+ 3·53
	„ 30	+ 3·50
$\frac{m}{840}$ H_2SO_4	sofort	+ 5·3
	nach 5′	+ 3·94
	„ 15	+ 3·63
	„ 25	+ 2·92
	„ 35	+ 2·72
	„ 45	+ 2·47
$\frac{m}{600}$ H_2SO_4	sofort	+ 4·50
	nach 5′	+ 2·71
	„ 15	+ 1·82
	„ 30	+ 1·52
nach 2½ St. frische Lösungen:		
	sofort	+ 7·24
	nach 5′	+ 3·47
	„ 15	+ 1·77
	„ 25	+ 1·30
	„ 35	+ 0·39
	„ 45	+ 0·29
$\frac{m}{540}$ H_2SO_4	sofort	+ 6·20
	nach 5′	+ 2·34
	„ 15	+ 0·57
	„ 35	— 0·15
	„ 45	— 0·90

$\frac{m}{480}$ H_2SO_4	sofort	+ 5·34
	nach 5′	+ 1·02
	„ 15	— 0·10
	„ 25	— 0·50
	„ 35	— 0·83
	„ 45	— 1·03
nach 12 St. frische Lösungen:		
	sofort	+ 8·40
	nach 5′	+ 2·00
	„ 15	+ 0·64
	„ 25	— 1·40
	„ 35	— 1·90
	„ 45	— 2·33
$\frac{m}{240}$ H_2SO_4	sofort	+ 2·10
	nach 5′	— 1·75
	„ 15	— 3·33
	„ 25	— 4·41
	„ 35	— 5·22
	„ 45	— 5·50
$\frac{m}{120}$ H_2SO_4	sofort	— 3·77
	nach 5′	— 9·50
	„ 15	— 10·65
	„ 25	— 11·66
nach 3 St. frische Lösungen:		
	sofort	— 14·85
	nach 15′	— 14·85
	„ 30	— 14·85
	„ 45	— 14·85

Es zeigt sich also, dass die Ketten nicht bloss nicht konstant wurden, sondern dass die Änderung gerade entgegengesetzt verlief, als zu erwarten war, indem mit der Zeit und mit der Konzentration die Schwefelsäure immer stärker negativ machte. Gerade umgekehrt wirkte Natronlauge. Ob hier chemische Veränderungen der Membran eine Rolle spielen oder was sonst die Ursache für diesen Verlauf ist, können wir zunächst nicht angeben.

Der Versuchsverlauf konnte dann insofern vereinfacht werden, als die Ketten bald nach der Zusammenstellung eine konstante E. K. bekamen, wenn die Membranen vorher 48 Stunden lang mit Säure bzw. Lauge vorbehandelt waren. Da bei diesen Versuchen aber für jede Säure- und Laugenkonzentration eine andere Membran genommen wurde, so sind wegen der Differenzen in den Membranen die Werte für ver-

schiedene Konzentrationen nicht so ohne weiteres untereinander vergleichbar wie in den anderen Versuchen.

Wirkung von H_2SO_4:

$\frac{m}{120}$	— 0·0273 Volt
$\frac{m}{240}$	— 0·0178
$\frac{m}{480}$	— 0·0080
$\frac{m}{540}$	— 0·0118
$\frac{m}{600}$	— 0·0067
$\frac{m}{840}$	— 0·0118
$\frac{m}{1200}$	— 0·0012

Wirkung von $NaOH$:

1. Wasser	— 0·0081 Volt
$\frac{m}{1000}$ $NaOH$	— 0·0122
2. Wasser	— 0·0090
$\frac{m}{500}$ $NaOH$	— 0·0132

Die Schwefelsäure wirkte also bei dieser Versuchsanordnung weder deutlich positiv noch deutlich negativ, die Natronlauge dagegen so, wie zu erwarten, deutlich negativ. Grössere $NaOH$-Konzentrationen konnten nicht untersucht werden, da sich dabei die Membranen vom Glase loslösten.

Ia. Der Einfluss der Ladung der Membran auf ihre Färbbarkeit.

Das Zustandekommen der Membranaufladung unter dem Einfluss kapillaraktiver Elektrolyte wurde noch auf einem mehr indirekten Weg kontrolliert, der besonders durch bekannte Angaben von Pelet-Jolivet nahegelegt ist; die Versuche wurden auch durch die Erfahrungen veranlasst, welche wir bei unseren in Abschnitt III mitgeteilten Diffusionsversuchen machten. Pelet-Jolivet[1]) zeigte, dass, wenn man ein Adsorbens, wie etwa Wolle, mit einem kapillaraktiven Elektrolyten, wie etwa Säure, behandelt, und nach Perrin dadurch positiv auflädt, ein Farbstoff mit aktivem Ion von entgegengesetzter Ladung, also ein negativer Säurefarbstoff die Wolle kräftig anfärbt, während ohne Vorherbehandlung mit Säure nur eine schwache Färbung zustande kommt.

[1]) Kolloidzeitschr. 2, 83 (1907) u. 2, 225 (1908). Vgl. auch Hofmeister, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. 28, 210 (1891); Spiro, Über physikalische und physiologische Selektion. Strassburg 1897; Bethe, Hofmeisters Beitr. 6, 399 (1905); Zentralbl. f. Physiol. 23, Nr. 9 (1910); Bethe u. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 686 (1914).

Dementsprechend legten wir Stücke von chromierter, belichteter und dann ausgewaschener Gelatinefolie, von Pergamentpapier und von Kollodium in Lösungen der aktiven Elektrolyte und danach in verschiedene Farbstofflösungen und verglichen die Stärke der Anfärbung je nach der Vorbehandlung mit aktivem Elektrolyt. Die Ergebnisse sind folgende:

1. Versuche mit Gelatine.

Die verwendeten Farbstoffe wurden sorgfältig daraufhin geprüft, ob sie mit den aktiven Elektrolyten auch keine Niederschläge geben oder Änderungen ihrer Farbe erfahren; ferner mussten sie relativ diffusibel sein. Die Gelatineblättchen wurden für 24 Stunden in die Lösungen der aktiven Elektrolyte gelegt, und dann Farbstoff, meist bis zur Konzentration von 0·01 % zugesetzt. Um möglichst Anfärbungsgleichgewicht zu erreichen, wurde die Farbstoff-Elektrolytlösung mehrmals gewechselt. Die Anfärbung wurde bei Gelatine quantitativ mit einem Krüssschen Kolorimeter bestimmt, indem an die Stelle des einen Gefässes des Kolorimeters die Gelatinefolie eingelegt wurde; im anderen Gefäss befand sich zum Vergleich eine Lösung von bekanntem Farbstoffgehalt. Drei Beispiele mögen die Art der Ergebnisse verdeutlichen; die Zahlen bedeuten die Schichtdicken der Vergleichsfarblösung:

Lichtgrün.		Wollviolett.		Saffranin.	
Wasser	2·5	Wasser	0	Wasser	81
$Ce(NO_3)_3 \frac{m}{1000}$	41	$Ce(NO_3)_3 \frac{m}{1000}$	24	$Ce(NO_3)_3 \frac{m}{1000}$	1
$H_2SO_4 \frac{m}{120}$	57	$H_2SO_4 \frac{m}{120}$	15	$H_2SO_4 \frac{m}{120}$	1·5
Na-Zitrat $\frac{m}{100}$	0·5	*Na*-Zitrat $\frac{m}{100}$	0,5	*Na*-Zitrat $\frac{m}{100}$	57
Na-Sulfosalicylat $\frac{m}{100}$	0·5	*Na*-Sulfosalicylat $\frac{m}{100}$	0,5	$NaOH \frac{m}{300}$	40
$NaOH \frac{m}{300}$	0	$Na_2CO_3 \frac{m}{200}$	0	$Na_2CO_3 \frac{m}{200}$	56

So wurden geprüft von Säurefarbstoffen: Lichtgrün, Cyanol, Naphtholgrün, Rosindulin 2B bläulich, Wollviolett und Pikrinsäure, von basischen Farbstoffen: Methylengrün, Methylenblau und Saffranin. Es ergab sich: in Übereinstimmung mit dem Prinzip der elektrischen Adsorption begünstigen aktive Kationen wie Ce^{+++} oder H^{+} die Anfärbung mit Säurefarbstoffen und behindern die Anfärbung mit basischen Farbstoffen; umgekehrt wirken aktive Anionen, wie Zitrat, Sulfosalicylat und OH^{-}. Käme es allein auf die Aufladung durch aktive Ionen in

bestimmtem Sinn an, so sollte die Anfärbung in Wasser in jedem Fall etwa die Mitte zwischen der Anfärbung durch Kation und der durch Anion halten; das trifft aber, besonders bei der Anfärbung mit basischen Farbstoffen, nicht zu, wahrscheinlich, weil die aktiven Elektrolyte als Elektrolyte auch die Quellung der Gelatine mit beeinflussen. Die Anfärbungsversuche stehen im übrigen in Übereinstimmung mit den Messungen über den Einfluss von basischen und Säurefarbstoffen auf das Membranpotential (vgl. S. 397).

2. Versuche mit Pergamentpapier.

Diesmal wurde der Grad der Anfärbung nur abgeschätzt, nicht quantitativ gemessen. Im ganzen stimmen die Ergebnisse mit denen der Gelatineversuche überein: Cyanol und Lichtgrün in Wasser färbten wenig, Zitratzusatz hatte darauf kaum einen Einfluss, durch OH^- wurde die Anfärbung ein wenig geschwächt, dagegen durch Ce^{+++} und $Co(NH_3)_6^{+++}$ deutlich verstärkt. Methylenblau und Methylengrün in Wasser färbten ziemlich stark, Zitratzusatz änderte die Färbung kaum, OH^- verstärkte sie deutlich, und Ce^{+++}, H^+ und $Co(NH_3)_6^{+++}$ schwächten sie. Die Anfärbungen waren sämtlich geringer als bei Gelatine; das stimmt insofern gut zu den E. K.-Messungen, als auch da die Membran aus Pergamentpapier wenig Einfluss auf die Diffusions-E.K. ausübte (S. 392 u. 393). Die Färbung in Wasser hält hier in Übereinstimmung mit der Theorie die Mitte zwischen der Anfärbung unter der Mitwirkung von Kationen und Anionen.

3. Versuche mit Kollodium.

Die Versuche mit Säurefarbstoffen verliefen vollkommen regellos, wie etwa folgende Beispiele zeigen:

	Cyanol	Brillantcrocein
Wasser	21	13
H_2SO_4	17	40
$Ce(NO_3)_3$	75	90
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	—	27
Na-Zitrat	30	58
$NaOH$	3	20

Basische Farbstoffe wurden ausserordentlich stark aufgenommen, so dass das Endgleichgewicht nicht zu messen war. Die Geschwindigkeit der Aufnahme erfolgte ohne erkennbare Gesetzmässigkeit.

Es sei daran erinnert, dass eine Kollodiummembran keinen Einfluss auf die Diffusions-E.K. von HCl oder $Ce(NO_3)_3$ ausübte (vgl. S. 392 u. 393).

II. Osmose unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Die vorstehend geschilderten Versuche sind als Vorversuche aufzufassen, insofern als, wenigstens vom Standpunkt des Physiologen, das Hauptinteresse an den Folgen der kapillarelektrischen Aufladung der Membranen an die Nachweisbarkeit eines Einflusses auf Diffusion und Osmose geknüpft ist. Dass ein solcher Einfluss auf die Osmose in der Tat besteht, geht wohl hinlänglich schon aus den Versuchen von Graham und Bartell hervor. Aber die typischen kapillaraktiven Elektrolyte sind in Bartells Versuchen nicht verwendet, und in Grahams (S. 391) zitierten Experimenten zum Nachweis der „negativen Osmose" handelt es sich um die Wirkung von Säuren und Laugen auf tierische Membranen, die sich unter der Einwirkung so starker Agentien, wie Säuren und Laugen es sind, allmählich verändern. Aus diesen Gründen haben wir ergänzende Versuche angestellt. Als positiv und negativ aufladende Ionen verwendeten wir vorwiegend Ce^{+++} und $Fe(CN)_6^{\equiv}$, als Membran mit Alkohol ausgekochte Schweinsblase. Im Gegensatz zu den Versuchen von Graham, Girard (S. 390 u. 391) und Bartell wurde das osmotisch wirksame Konzentrationsgefälle nicht mit dem aktiven Elektrolyten hergestellt, vielmehr wurde dieser beiderseits von der Membran in gleicher Konzentration gehalten und dazu noch auf der einen Seite der osmotisch wirkende und diffundierende Elektrolyt zugesetzt; dieser musste aber so gewählt sein, dass er weder mit Ce^{+++} noch mit $Fe(CN)_6^{\equiv}$ reagierte. In manchen Versuchen wurde auch auf die andere Seite der Membran, ähnlich wie in den Versuchen von Girard, Traubenzucker bis zur Isotonie mit dem diffundierenden Elektrolyten gebracht.

Die Versuche konnten entweder so ausgeführt werden, dass ein und dieselbe Membran benutzt und nacheinander mit den verschiedenen aktiven Elektrolyten behandelt und zur Diffusion der verschiedenen Salze verwendet wurde, oder so, dass mehrere Membranen zugleich mit verschiedener Beschickung verglichen wurden. Beide Verfahren haben wegen der Veränderlichkeit und Verschiedenheit der Membranen ihre Nachteile. Wir wählten den zweiten Weg. Die Versuche erstreckten sich über einen Zeitraum von 12—48 Stunden, innerhalb dessen die Steighöhen an den Osmometern oft abgelesen, und das Maximum bzw. Minimum des Druckes abgewartet wurde.

Die osmotisch wirksamen Salze waren in $\frac{m}{10}$ Konzentration vorhanden, die aktiv ladenden Elektrolyte hatten die Konzentration: $\frac{m}{500}$ $Ce(NO_3)_3$,

$\frac{m}{500}\,Co(NH_3)_6Cl_3$, $\frac{m}{120}\,H_2SO_4$, $\frac{m}{50} - \frac{m}{100}\,K_4Fe(CN)_6$ oder $Na_3Fe(CN)_6$, $\frac{m}{200}\,NaOH$.

In der folgenden Übersicht über die Ergebnisse sind die Steighöhen nicht in absoluten Werten sondern nur relativ angegeben. In der ersten Kolonne steht das osmotisch wirksame Salz, in der zweiten Kolonne sein Diffusionspotential derart, dass z. B. — + bedeutet, dass bei Diffusion in Richtung von links nach rechts auf der rechten Seite positive Ladung auftreten würde. In der dritten Kolonne ist angegeben, ob die Osmose gegen Wasser oder gegen isotonische Traubenzuckerlösung

Salz	Richtung des Diffusionspotentials (bei Diffusion nach rechts)	Diffusion gegen	Osmot. Steighöhen bei Aufladung durch $Fe(CN)_6$ und OH oder Ce, H und $Co(NH_3)_6$ oder ohne Aufladung	Reihenfolge d. Steighöhen bei Plus-, Null- oder Minusladung der Membran
$K.CH_3COO$	— +	Traubenzucker	$Fe(CN)_6 > H_2O > Ce$	— 0 +
		„	„ > „ > „	— 0 +
		Wasser	„ > „ > H_2O	— + 0
$Na.CH_3COO$	fast 0	„	„ > „ > „	— 0 +
		Traubenzucker	„ > „ > „	— 0 +
$K.CCl_3COO$	— +	„	„ > „ > „	— 0 +
NH_4Fl	— +	Wasser	„ > „ > $Co(NH_3)_6$	— 0 +
		Tranbenzucker	„ > „ > „	— 0 +
Na_2SO_4	+ —	Wasser	„ > $Ce > H_2O$	— + 0
		Traubenzucker	„ > „ > „	— + 0
K_2SO_4	fast 0	Wasser	„ > „ > „	— 0 +
		Traubenzucker	„ > „ > „	— 0 +
Li_2SO_4	+ —	Wasser	„ > „ > „	— + 0
		„	„ > „ > „	— 0 +
Na-Tartrat		„	„ > „	— 0
		„	„ > „	— 0
Na-Zitrat		„	„ > „ > „	— 0 +
$LiCl$	+ —	Traubenzucker	$H_2SO_4 > Fe(CN)_6 > H_2O$	+ — 0
		„	$Ce > NaOH >$ „	+ — 0
		Wasser	„ > $Fe(CN)_6 >$ „	+ — 0
		„	„ > „ > „	+ — 0
$NaCl$	+ —	„	$H_2SO_4 > H_2O > NaOH$	+ 0 —
		„	$Ce > Fe(CN)_6 >$ „	+ — 0
		„	„ > „ > „	+ — 0
$NaBr$	+ —	„	„ > „ > „	+ — 0
$NaNO_3$	+ —	„	„ > „ > „	+ — 0
$MgCl_2$	+ —	„	„ > „ > „	+ 0 —
		„	„ > „ > „	+ 0 —
$BaCl_2$	+ —	„	„ > „ > „	+ 0 —
KJ	fast 0	„	„ > „ > „	+ — 0
$MnCl_2$		„	„ > „	+ 0

stattfand. Die vierte Kolonne gibt die Reihenfolge der osmotischen Steighöhen, je nachdem die Membran durch ein Anion negativ, durch ein Kation positiv oder nicht aufgeladen war. Die fünfte Kolonne endlich wiederholt die Angaben der vierten in allgemeiner Form, indem statt der Anionen Minuszeichen, statt der Kationen Pluszeichen gesetzt wurden, während der Mangel einer Membranladung durch 0 ausgedrückt wurde.

Um auch eine Vorstellung von den absoluten Grössen der Ausschläge zu geben, sind in der folgenden Tabelle einige Angaben über die Steighöhen (in Millimetern) zusammengefasst:

Salz	Diffusion gegen:	$Fe(CN)_6$	H_2O	Ce	H_2O
$NaCH_3COO$	Wasser	113	92	35	
	Traubenzucker	— 2	— 10	— 20	
Na_2SO_4	Wasser	252		42	— 20
K_2SO_4	"	207	45	35	
	Traubenzucker	— 6	— 32	— 34	
		Ce	H_2O	$Fe(CN)_6$	H_2O
$LiCl$	Wasser	425		68	— 32
	"	123		43	0
$NaCl$	"	120		50	38
KJ	"	248		150	— 55
$MgCl_2$	"	548	132	— 55	
$BaCl_2$	"	710	— 10	— 27	
		H_2SO_4	H_2O	$NaOH$	
$NaCl$	"	345	82	— 65	

Die Osmoseversuche lehren also, dass die osmotische Steighöhe sehr stark davon beeinflusst wird, ob die im Diffusionsgefälle gelegene Membran durch einen beidseitig in der gleichen Konzentration zugesetzten kapillaraktiven Elektrolyten aufgeladen ist oder nicht, und aus der Übersicht ist auch eine gewisse Gesetzmässigkeit abzulesen: Zitrat, Tartrat, Sulfat, Trichloracetat, Acetat und Fluorid von *Li*, *Na*, *K* oder NH_4 rufen stärkere positive Osmose hervor, wenn die Membran negativ, als wenn sie positiv geladen ist; Chloride, Nitrate, Bromide und Jodide, besonders zusammen mit *Mg*, *Mn* oder *Ba* rufen umgekehrt die stärkere positive Osmose hervor, wenn die Membran positiv, als wenn sie negativ aufgeladen ist. Besonders die Anionen scheiden sich also in zwei Gruppen, der einen gehören die mehrwertigen Anionen, der anderen die Halogene an; speziell ist die Anordnung die gleiche, der wir als besonderer Form der

lyotropen Reihe bei den Quellungsvorgängen begegnen. Die lyotrope Anionreihe lautet etwa: Zitrat, Tartrat, Sulfat, Acetat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid, und diese Reihe ist an der Stelle zwischen Acetat und Chlorid als in zwei Teile zerschnitten zu denken, wenn wir den Einfluss auf die Quellung von hydrophilen Kolloiden vergegenwärtigen wollen; denn durch Zitrat, Tartrat, Sulfat und Acetat wird z. B. die Quellung von Gelatinegallerte herabgesetzt, wird ihr Schmelzpunkt erhöht, wird die zur Kleisterbildung führende „Lösungsquellung" der Stärke bei Temperaturerhöhung herabgesetzt, während Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat das Gegenteil davon bewirken (Hofmeister, Pauli und Samec). Gesetzmässig scheint auch zu sein, dass die mehrwertigen Kationen in unseren Osmoseversuchen der einen Salzgruppe angehören, während die mehrwertigen Anionen sich bei der anderen Gruppe beteiligen. Und endlich erscheint charakteristisch, dass bei der einen Gruppe von Salzen die Osmose ohne Membranaufladung meistens die Mitte hält zwischen der Osmose bei negativer und bei positiver Ladung, während bei der zweiten Gruppe die Osmose ohne Ladung der Osmose bei negativer Ladung und noch mehr der Osmose bei positiver Ladung meistens nachsteht. Keine Beziehung besteht zur Richtung der Diffusions-E. K. der diffundierenden Salze.

Vergleichen wir unsere Ergebnisse mit denen von Girard und von Bartell. Girards Angaben können wir nicht bestätigen; denn nach seiner auf S. 390 wiedergegebenen Tabelle ist für die Richtung der Osmose massgebend, 1. der Sinn der Ladung der Membran, und 2. die Richtung des Diffusionspotentials; auf letztere kommt es nach unseren Versuchen aber nicht an. Auch Bartell schreibt der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der diffundierenden Ionen eine wichtige Rolle zu. Mit dessen Angaben befinden wir uns aber insofern in Übereinstimmung, als wir auch aus seinen Versuchen die Wirksamkeit der lyotropen Reihe herauslesen konnten (vgl. S. 391).

Eine Theorie der Erscheinungen zu versuchen, wäre verfrüht. Man kann wohl annehmen, dass neben der gewöhnlichen Osmose Elektroosmose statthat, und dass Richtung und Grösse der Osmose von der mechanischen Adsorbierbarkeit der diffundierenden Ionen, von ihrer Wertigkeit, von ihrer elektrischen Adsorption unter dem Einfluss der Ladungen der Membranen und von ihrer Hydratation abhängt. Die Zweiteilung der Anionen in die beiden von den Quellungsvorgängen her geläufigen Gruppen lässt vermuten, dass auch die Quellung eine Rolle spielt, wie denn auch schon von Flusin[1]) in Versuchen über negative Osmose von Essig-

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] 13, 480 (1908).

säure- und Weinsäurelösungen durch Schweinsblase in Wasser gezeigt wurde, dass ein Zusammenhang mit der Imbibitionsfähigkeit der Membran vorhanden ist. Ist die Quellung in unseren Versuchen ein wirksames Moment, dann wird die Zweiteilung bei entsprechenden Versuchen mit nicht quellbaren Membranen, z. B. Porzellandiaphragmen, nicht in Erscheinung treten. Unwesentlich für die relative Richtung der Osmose ist, ob der osmotische Druck der Lösung des diffundierenden Salzes mehr oder weniger durch einen Nichtleiter wie Traubenzucker auf der Gegenseite der Membran annulliert wird.

So sehr also noch weitere Versuche zur Aufklärung der bisher beobachteten Erscheinungen erforderlich sind, so bleibt doch schon das — besonders für die Physiologie bedeutungsvolle — gesicherte Ergebnis bestehen, dass Grösse und vor allem auch Richtung der Osmose durch kapillarelektrische Ladung der Membran zu beeinflussen sind.

III. Diffusion unter dem Einfluss kapillarelektrisch aufgeladener Membranen.

Girard hat, wie früher (S. 389) erwähnt wurde, die auffallende Mitteilung gemacht, dass, wenn eine $MgCl_2$-Lösung durch eine Gelatinemembran von reinem Wasser getrennt ist, ein kleiner Zusatz von Säure zu der Lösung genüge, um die Diffusionsgeschwindigkeit des $MgCl_2$ stark zu verlangsamen, und dass umgekehrt ein kleiner Zusatz von Lauge zu einer $NaCl$-Lösung die Diffusibilität des $NaCl$ stark steigere. Auch eine Erklärung für dieses Verhalten hat Girard angegeben: durch den Säure- wie durch den Laugenzusatz wird die Membran polarisiert, die Richtung der Polarisation, d. h. des Membranpotentials ist in Gegenwart von Säure derjenigen bei Laugenzusatz entgegengesetzt; je nachdem dann das Diffusionspotential des Salzes entsprechend der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen die eine oder andere Richtung hat, wird die Diffusion begünstigt oder gehemmt. Gegen die Theorie wurden schon Einwendungen gemacht, auch die Beobachtungen können wir nicht bestätigen.

Unsere meisten Versuche wurden mit Membranen aus chromierter Gelatine, eine Anzahl auch mit Membranen aus Schweinsblase, Kollodium und Pergamentpapier gemacht. Der Durchmesser der Membran betrug ca. 15 mm, das Verhältnis von „Innen-" zu „Aussenflüssigkeit" 1:10.

Diffusionsversuche bergen bekanntlich eine grosse Zahl von Schwierigkeiten. In unserem Fall bestanden sie zuvörderst in der Ungleichartigkeit der Membranen, die einen Vergleich von Membran zu Mem-

bran von vornherein ausschloss, und in der Veränderlichkeit jeder einzelnen Membran, die sich oft störend bemerkbar machte, als wir daran gingen, ein und dieselbe Membran mehrmals nacheinander zu benutzen, indem versucht wurde, die Elektrolyte, namentlich die aktiven Elektrolyte des vorangegangenen Versuchs auszuwaschen. Immerhin waren wir bei unseren vergleichenden Versuchen darauf angewiesen, diese Unvollkommenheiten mit in den Kauf zu nehmen, und uns durch Kontrollversuche möglichst davon unabhängig zu machen. Die zweite Schwierigkeit ist die ungleichmässige Verteilung des diffundierten Elektrolyten auf die „Aussenflüssigkeit"; sie wurde dadurch zu umgehen versucht, dass während des ganzen Versuchs eine langsame Schüttelung unterhalten wurde. Die Versuchsdauern waren sehr verschieden; bei längerer Dauer wurde der Gehalt der Aussenlösung an diffundiertem Elektrolyten titrimetrisch, bei kurzer Versuchsdauer nephelometrisch mit einem nach Kober[1]) in ein Nephelometer umgewandelten Krüssschen Kolorimeter bestimmt.

1. Die Diffusion von Magnesiumchlorid unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Wir knüpften zunächst an die Angabe von Girard an, der einen Versuch mit $MgCl_2$ und einen mit $NaCl$ mitgeteilt hat. Die $MgCl_2$-Anfangskonzentration war wie bei Girard 1-normal; wir liessen das $MgCl_2$ sowohl von innen nach aussen wie von aussen nach innen diffundieren. Zur positiven Ladung der Membran wurde $\frac{m}{600}$ HCl, $\frac{m}{120}$ H_2SO_4, $\frac{m}{500}$ $La(NO_3)_3$ und $\frac{m}{1000}$ $CeCl_3$, zur negativen Ladung $\frac{m}{600}$ $NaOH$, $\frac{m}{100}$ $Ba(OH)_2$, $\frac{m}{200}$ Na_2CO_3, $\frac{m}{100}$ $Na_4Fe(CN)_6$, $\frac{m}{100}$ Natriumzitrat, $\frac{m}{100}$ Natriumsalicylat und $\frac{m}{100}$ Natriumsulfosalicylat verwendet. Diese aktiven Elektrolyte liessen wir teils, wie Girard es machte, von der einen Seite der Membran her, auf der sich auch das diffundierende Salz befand, wirken; aber im Effekt kam es auf dasselbe heraus und war für die Übersichtlichkeit der Diffusion das Einfachere, wenn wir den aktiven Elektrolyten von vornherein beiderseits von der Membran in der gleichen Konzentration zusetzten, gerade so wie in unseren Osmoseversuchen (Abschnitt II).

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1585 (1913); Journ. of Biol. Chem. 13, 485 (1913).

Die folgenden Tabellen enthalten die Angaben über unsere sämtlichen Versuche.

a) Diffusionen von längerer Dauer; Membran Chromat-Gelatine.

Diffundierte Mengen $MgCl_2$.

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{600}$ HCl auf beiden Seiten.					
0·372	0·336	—	73·3 : 66·1	15	von innen
0·378	0·348	—	74·5 : 68·5	15	nach aussen
0·077	0·074	—	1·52 : 1·46	15	von aussen
0·089	0·070	—	1·78 : 1·38	15	nach innen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite.					
0·348	0·317	—	68·5 : 62·5	15	
0·366	0·329	—	72·1 : 64·9	15	
0·372	0·359	—	77·0 : 73·3	15	
0·350	0·329	—	74·5 : 68·2	15	von innen
0·329	0·272	0·329	65·5 : 53·9	6	nach aussen
0·299	0·250	0·299	59·4 : 47·7	6	
0·305	0·281	—	61·0 : 56·1	5½	
0·329	0·302	—	65·8 : 60·4	5½	
0·084	0·087	—	1·66 : 1·72	15	
0·090	0·087	—	1·76 : 1·72	15	
0·081	0·081	—	1·68 : 1·68	15	
0·083	0·078	—	1·72 : 1·62	15	von aussen
0·050	0·044	0·047	0·99 : 0·87	6	nach innen
0·055	0·052	0·057	1·11 : 1·03	6	
0·050	0·048	—	0·99 : 0·96	5½	
0·046	0·049	—	*0·92 : 0·98*	5½	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten.					
0·339	0·305	—	67·7 : 61·0	5½	von innen
0·336	0·311	—	67·1 : 62·2	5½	nach aussen
0·046	0·048	—	*0·92 : 0·96*	5½	von aussen
0·052	0·049	—	1·04 : 0·98	5½	nach innen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $NaOH$ auf der Salzseite					
0·415	0·384	—	87·9 : 79·6	15	
0·366	0·356	—	75·6 : 74·5	15	von innen
0·311	0·317	0·314	*62·2 : 63·4*	6	nach aussen
0·329	0·332	0·341	*65·8 : 66·5*	6	

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
0·090	0·082	—	1·85 : 1·71	15	von aussen nach innen
0·087	0·090	—	*1·81 : 1·85*	15	
0·048	0·046	0·049	0·96 : 0·91	6	
0·053	0·050	0·053	1·06 : 1·00	6	
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $Na(OH)$ auf beiden Seiten.				
0·366	0·317	—	72·1 : 62·5	15	von innen nach aussen
0·381	0·354	—	75·1 : 69·6	15	
0·159	0·186	—	*31·2 : 36·6*	$2^1/_2$	unter Schütteln
0·162	0·142	—	31·8 : 28·0	$2^1/_2$	
0·086	0·081	—	1·68 : 1·60	15	von aussen nach innen
0·080	0·079	—	1·58 : 1·50	15	
0·028	0·042	—	*0·50 : 0·80*	$2^1/_2$	unter Schütteln
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{500}$ $La(NO_3)_3$ auf der Salzseite.				
0·285	0·285	—	56·9 : 56·9	6	von innen nach aussen
0·320	0·320	—	64·0 : 64·0	6	
0·308	0·308	—	61·4 : 61·0	$5^1/_2$	
0·085	0·086	—	1·71 : 1·73	15	von aussen nach innen
0·010	0·010	—	2·00 : 2·00	15	
0·077	0·059	—	1·54 : 1·18	6	
0·078	0·063	—	1·56 : 1·25	6	
0·073	0·083	—	*1·58 : 1·67*	$5^1/_2$	
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{500}$ $La(NO_3)_3$ auf beiden Seiten.				
0·300	0·271	0·306	57·8 : 52·1	15	von innen nach aussen
0·315	0·274	0·316	60·7 : 52·7	15	
0·334	0·285	0·331	64·3 : 54·9	15	
0·083	0·076	0·084	1·61 : 1·47	15	von aussen nach innen
0·092	0·091	0·116	1·76 : 1·76	15	
0·078	0·763	0·082	1·51 : 1·16	15	
	Ladender Elektrolyt $\frac{m}{1000}$ $CeCl_3$ auf beiden Seiten.				
0·306	0·276	0·338	59·0 : 53·1	15	von innen nach aussen
0·316	0·291	0·347	60·9 : 56·0	15	
0·321	0·287	0·355	52·0 : 55·3	15	
0·335	0·289	0·355	64·5 : 55·5	10	
0·310	0·262	0·345	59·8 : 50·6	10	
0·084	0·075	0·090	1·63 : 1·45	15	von aussen nach innen
0·096	0·076	0·097	1·84 : 1·47	15	
0·082	0·074	0·083	1·59 : 1·43	15	

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{160}$ $Ba(OH)_2$ auf beiden Seiten.					
0·391	0·381	—	75·7 : 73·7	16	von innen nach aussen (sämtliche *Ba*-Versuche wurden unter Luftabschluss ausgeführt)
0·379	0·366	—	73·2 : 70·8	16	
0·391	0·381	—	75·7 : 73·7	16	
0·391	0·361	—	73·2 : 68·8	16	
0·379	0·359	—	73·2 : 68·8	16	
0·391	0·340	—	75·7 : 65·9	16	
0·234	0·251	—	*45·1 : 48·4*	16	
0·254	0·203	—	49·0 : 39·2	16	
0·127	0·125	—	2·46 : 2·41	16	von aussen nach innen
0·124	0·125	—	2·40 : 2·41	16	
0·127	0·124	—	2·46 : 2·40	16	
0·124	0·122	—	2·40 : 2·36	16	
0·089	0·078	—	1·71 : 1·51	16	
0·083	0·081	—	1·61 : 1·57	16	
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ Na_4FeCy_6 auf der Salzseite.					
0·343	0·371	—	*68·5 : 74·1*	5½	von innen nach aussen
0·286	0·313	—	*55·8 : 62·4*	5½	
0·058	0·061	—	*1·15 : 1·22*	5½	von aussen nach innen
0·077	0·081	—	*1·54 : 1·62*	5½	
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Zitrat auf beiden Seiten.					
0·285	0·341	0·347	*55·0 : 65·8*	6½	von innen nach aussen
0·330	0·400	0·366	*63·9 : 77·3*	6½	
0·328	0·386	0·381	*63·4 : 77·7*	6½	
0·216	0·215	—	41·8 : 41·8	6	
0·221	0·215	—	42·8 : 41·5	6	
0·074	0·080	0·085	*1·40 : 1·55*	6½	von aussen nach innen
0·076	0·078	0·085	*1·47 : 1·51*	6½	
0·065	0·064	—	1·26 : 1·24	6	
0·065	0·062	—	1·26 : 1·20	6	
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Salicylat auf beiden Seiten.					
0·216	0·226	—	*41·8 : 43·7*	6¼	von innen nach aussen
0·221	0·203	—	42·8 : 39·3	6¼	
0·065	0·065	—	1·26 : 1·26	6¼	von aussen nach innen
0·065	0·067	—	*1·26 : 1·29*	6¼	

1	2	3	4	5	6
Diffusion gegen Wasser in g	Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	Versuchsdauer in Stunden	Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Sulfosalicylat auf beiden Seiten.					
0·259	0·259	—	50·1 : 50·1	$6^1/_2$	von innen nach aussen
0·381	0·381	—	73·7 : 73·7	$6^1/_2$	
0·285	0·315	—	*55·0 : 60·9*	$6^1/_2$	
0·376	0·402	—	*72·7 : 77·6*	$6^1/_2$	
0·094	0·095	—	*1·81 : 1·83*	$6^1/_2$	von aussen nach innen
0·130	0·124	—	2·52 : 2·40	$6^1/_2$	
0·096	0·010	—	*1·85 : 1·93*	$6^1/_2$	
0·089	0·093	—	*1·71 : 1·79*	$6^1/_2$	

Überblickt man die Tabelle, in welcher durch Kursivschrift die Diffusionsbeschleunigungen durch aktive Elektrolyte vor den Verlangsamungen hervorgehoben sind, so ergibt sich folgendes:

1. Fast durchweg ist der Einfluss des Zusatzes von aktivem Elektrolyten auf die Diffusion des $MgCl_2$ recht geringfügig. Von solchen Unterschieden, wie Girard sie angibt — Herabsetzung der Diffusion auf $^1/_3$—$^1/_4$ durch Säure, Verdoppelung durch Lauge —, haben wir nie etwas bemerkt.

2. Vorwiegend wirkt der Zusatz von kapillaraktivem Elektrolyten etwas verzögernd auf die Diffusion, mag das aktive Ion positive oder negative Ladung führen.

3. HCl, H_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $NaOH$ und $Ba(OH)_2$ verursachen fast durchgehend eine kleine Verzögerung; Natriumzitrat, Natriumsalicylat, Natriumsulfosalicylat wirkten gerade so oft ein wenig verzögernd wie ein wenig beschleunigend; nur in den vier Versuchen mit $Na_4Fe(CN)_6$ ergab sich jedesmal eine wenn auch kleine Beschleunigung.

b) Diffusionen von kürzerer Dauer; Membran Chromat-Gelatine.

Um dem Einwand zu entgehen, dass uns infolge zu langer Versuchsdauer eine anfängliche starke Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten mit und ohne Anwesenheit von ladendem Elektrolyten entgangen sein könnte, brachen wir in einer weiteren Versuchsreihe die Versuche schon nach $^3/_4$—$1^3/_4$ Stunden ab; die entsprechend kleineren Mengen von diffundiertem $MgCl_2$ bestimmten wir nephelometrisch. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen Schichtdicken,

die, nephelometrisch betrachtet, gleich erschienen, die kleinere Zahl bedeutet also die grössere Konzentration; als Einheit ist die Schichtdicke 30 gewählt. Die Werte *A* beziehen sich auf die Diffusion gegen reines Wasser, die Werte *B* desgleichen, nachdem die Membran drei Stunden lang nach dem vorangegangenen Versuch gewässert war; *C* bezieht sich auf die Diffusion in Gegenwart des ladenden Elektrolyten, nachdem die Membran 1—2 Stunden in dessen Lösung getränkt worden war, und *D* auf eine dritte, abschliessende Diffusion gegen reines Wasser. Man sieht, dass die Membranen in dieser Versuchsreihe inkonstanter erscheinen als in der vorigen Reihe; die Schwankungen der Durchlässigkeit müssen bei der Beurteilung der Diffusionsgrösse in Gegenwart des aktiven Elektrolyten mit berücksichtigt werden.

Diffusion von $MgCl_2$.

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	*A* : *B*	*B* : *C*	*C* : *D*	Bemerkungen
H_2SO_4 $\frac{m}{120}$	45 Min.	30 : 30	**30 : 30**	30 : 30	von innen
		30 : 25	**30 : 35**	30 : 25	nach aussen
einseitig		30 : 24	**30 : 35**	30 : 22	von aussen
		30 : 30	**30 : 30**	30 : 30	nach innen
H_2SO_4 $\frac{m}{120}$	$1^1/_2$ Std.	30 : 22	**30 : 27**	30 : 30	von innen
		30 : 29	**30 : 35**	30 : 26	nach aussen
beiderseitig		30 : 22	**30 : 35**	30 : 31	von aussen
		30 : 22	**30 : 35**	30 : 30	nach innen
$Ce(NO_3)_3$ $\frac{m}{500}$	45 Min.	30 : 30	**30 : 34**	30 : 22	von innen
		30 : 30	**30 : 33**	30 : 23	nach aussen
beiderseitig		30 : 19	**30 : 30**	30 : 21	von aussen
		30 : 22	**30 : 27**	30 : 21	nach innen
Na_2CO_3 $\frac{m}{200}$	45 Min.	30 : 30	*30 : 25*	30 : 30	von innen
		30 : 25	**30 : 35**	30 : 25	nach aussen
beiderseitig		30 : 24	**30 : 35**	30 : 22	von aussen
		30 : 30	**30 : 30**	30 : 30	nach innen
		30 : 42	*30 : 32*	30 : 35	von innen
		30 : 39	*30 : 37*	30 : 40	nach aussen
		30 : 28	**30 : 29**	30 : 23	von aussen
		30 : 35	*30 : 20*	30 : 23	nach innen

In der Tabelle sind wieder die Diffusionsbeschleunigungen durch den kapillaraktiven Elektrolyten durch Kursivschrift herausgehoben. Danach ergibt sich, dass H_2SO_4 und $Ce(NO_3)_3$ in allen Fällen die Diffusion etwas verzögerten, Na_2CO_3 in vier Fällen beschleunigte und in vier Fällen verzögerte oder wenigstens nicht beschleunigte.

c) Diffusion von längerer Dauer; Membran Schweinsblase.

Die Versuche sind bis auf die Wahl einer anderen Membran so wie die Gelatineversuche mit längerer Versuchsdauer ausgeführt.

Diffundierte Mengen $MgCl_2$.

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
	Ladender Elektrolyt $\frac{m}{600}$ HCl auf beiden Seiten.				
0.214	0.140	—	33.4 : 27.6	15	von innen nach aussen
0.214	0.140	—	33.4 : 27.6	15	
0.081	0.063	—	1.60 : 1.24	15	von aussen nach innen
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten.				
0.214	0.152	—	42.0 : 30.0	15	von innen nach aussen
0.189	0.140	—	37.2 : 27.6	15	
0.085	0.063	—	1.68 : 1.27	15	von aussen nach innen
0.086	0.069	—	1.70 : 1.35	15	
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite.				
0.232	0.171	—	48.0 : 35.5	15	von innen nach aussen
0.207	0.146	—	43.0 : 30.3	15	
0.073	0.054	—	1.51 : 1.12	15	von aussen nach innen
0.079	0.057	—	1.64 : 1.18	15	
	Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $Na(OH)$ auf beiden Seiten.				
0.207	0.214	—	*40.8 : 42.0*	15	von innen nach aussen
0.220	0.226	—	*43.2 : 44.4*	15	
0.238	0.238	—	37.2 : 37.2	15	
0.223	0.232	—	*43.8 : 45.6*	15	
0.083	0.091	—	*1.64 : 1.78*	15	von aussen nach innen
0.080	0.085	—	*1.62 : 1.68*	15	
0.077	0.077	—	1.52 : 1.52	15	
0.079	0.078	—	1.56 : 1.54	15	
0.244	0.229	—	50.5 : 47.4	15	von innen nach aussen
0.232	0.207	—	48.0 : 43.0	15	
0.241	0.253	—	*47.4 : 49.8*	15	
0.287	0.290	—	*56.4 : 57.0*	15	
0.093	0.094	—	*1.92 : 1.94*	15	von aussen nach innen
0.081	0.081	—	1.68 : 1.68	15	
0.093	0.095	—	*1.82 : 1.86*	15	
0.078	0.079	—	*1.54 : 1.56*	15	

Das Ergebnis ist, dass HCl und H_2SO_4 die Diffusion verzögerte, $NaOH$ ebenfalls in fünf Fällen verzögerte, sie aber in elf Fällen beschleunigte. Durchweg sind die Effekte wiederum ganz unbedeutende.

2. Die Diffusion von Lithiumchlorid unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Wegen der komplizierten Dissoziationsverhältnisse bei $MgCl_2$ wurde noch die Diffusion eines binären Elektrolyten, Lithiumchlorid, untersucht, aber nur die Diffusion bei kürzerer Versuchsdauer unter Benutzung der nephelometrischen Methode.

Diffusion von *LiCl*.

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	$A:B$	$B:C$	$C:D$	Bemerkungen
$\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten	45 Min.	30 : 25	**30 : 32**	30 : 36	von innen nach aussen
	45 „	30 : 30	**30 : 39**	30 : 26	
	45 „	30 : 32	*30 : 25*	30 : 26	von aussen nach innen
	45 „	30 : 31	*30 : 25*	30 : 25	
	45 „	30 : 25	**30 : 29**	30 : 29	
	45 „	30 : 30	30 : 32	30 : 25	
	$1^3/_4$ Std.	30 : 29	*30 : 23*	30 : 25	von innen nach aussen
	$1^3/_4$ „	30 : 28	*30 : 21*	30 : 26	
	$1^3/_4$ „	30 : 30	*30 : 20*	30 : 27	
	$1^3/_4$ „	30 : 25	*30 : 21*	30 : 35	
	$1^3/_4$ „	30 : 25	**30 : 27**	30 : 25	
	$1^3/_4$ „	30 : 38	*30 : 25*	30 : 31	von aussen nach innen
	$1^3/_4$ „	30 : 40	*30 : 29*	30 : 36	
	$1^3/_4$ „	30 : 27	**30 : 30**	30 : 30	
	$1^3/_4$ „	30 : 24	*30 : 19*	30 : 25	
	$1^3/_4$ „	30 : 28	30 : 28	30 : 31	
$\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite	$1^3/_4$ „	30 : 24	**30 : 35**	30 : 25	von innen nach aussen
	$1^3/_4$ „	30 : 26	**30 : 30**	30 : 25	
	$1^3/_4$ „	30 : 38	*30 : 35*	30 : 37	von aussen nach innen
	$1^3/_4$ „	30 : 22	**30 : 27**	30 : 20	
$\frac{m}{500}$ $Ce(NO_3)_3$ auf beiden Seiten	$1^3/_4$ „	30 : 33	**30 : 42**	30 : 22	von innen nach aussen
	$1^3/_4$ „	30 : 26	**30 : 40**	30 : 23	
	$^3/_4$ „	30 : 24	**30 : 29**	30 : 25	
	$^3/_4$ „	30 : 31	30 : 30	30 : 27	
	$1^3/_4$ „	30 : 30	30 : 30	30 : 32	von aussen nach innen
	$1^3/_4$ „	30 : 30	30 : 30	30 : 32	
	$^3/_4$ „	30 : 25	*30 : 22*	30 : 24	
	$^3/_4$ „	30 : 26	**30 : 28**	30 : 20	

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	$A:B$	$B:C$	$C:D$	Bemerkungen
$\frac{n}{200}$ $Na(OH)$	1³/₄ Std.	30 : 28	30 : 33	30 : 35	von innen nach aussen
auf beiden Seiten	1³/₄ „	30 : 32	30 : 25	30 : 30	
	³/₄ „	30 : 27	30 : 25	30 : 29	
	³/₄ „	30 : 26	30 : 28	30 : 30	
	1³/₄ „	30 : 27	30 : 32	30 : 23	von aussen nach innen
	1³/₄ „	30 : 32	30 : 30	30 : 29	
	³/₄ „	30 : 28	30 : 29	30 : 25	
	³/₄ „	30 : 27	30 : 31	30 : 29	

Die Versuche lassen, wie die Tabelle zeigt, keine Schlussfolgerung zu, bald erscheint die Diffusion ein wenig beschleunigt, bald ein wenig verlangsamt; ein deutlicher Einfluss von seiten der ladenden Elektrolyte ist nicht nachzuweisen.

Wir kommen also zu folgendem Gesamtergebnis: So deutlich und stark die Aufladung der Diffusionsmembran auf die Richtung der Osmose wirkt, wie unsere Versuche in Abschnitt II gelehrt haben, so undeutlich ist ihr Einfluss auf die Grösse der Diffusion von Salzen. Allenfalls kann man feststellen, dass positive Aufladung in den meisten Fällen die Diffusion ein wenig verzögert, es muss aber als durchaus unsicher gelten, dass diese geringfügige Verzögerung direkt von der Ladung abhängig ist. Girards Angaben sind also unrichtig und seine weitgehenden Folgerungen betreffs der Änderungen der Permeabilität bei lebenden Zellen durch äussere und innere Einflüsse unbegründet.

3. Die Diffusion von Farbstoffen unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Die Angabe von Girard, dass der Einfluss der Diffusionsmembran auf die Diffusionsgrösse sich 1. nach der Ladung der Membran und 2. nach der Richtung der Diffusions-E. K. richtet, legte es nahe, Versuche mit Elektrolyten auszuführen, bei denen der Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit von Kation und Anion besonders gross ist. Mit aus diesem Grunde wurden die Farbstoffe zu Diffusionsversuchen herangezogen; denn die gewöhnlichen Säurefarbstoffe sind als *Na*-Salze von Sulfosäuren Elektrolyte mit hochmolekularem und darum langsamem Anion, die basischen Farbstoffe sind gewöhnlich als Chloride von Basen Elektrolyte mit langsamem Kation. Die Farbstoffe eignen sich ausserdem zu quantitativen Messungen, weil die Analyse auf kolorimetrischem Wege leicht auszuführen ist. Diesen Vorzügen stehen

freilich grosse Nachteile gegenüber: ganz abgesehen von den Verunreinigungen der technischen Farbstoffe und von den oft nicht genau bekannten Dissoziationsverhältnissen sind die grossen Farbstoffionen stark adsorbierbar, und insofern tragen nicht bloss die in den Diffusionsversuchen verwendeten aktiven Elektrolyte, wie H_2SO_4, $Ce(NO_3)_3$ u. a., sondern auch die diffundierenden Farbstoffe selbst zur Aufladung der Membran mit bei; im Abschnitt I haben wir ja gezeigt, dass basische Farbstoffe die Membran positiv, Säurefarbstoffe sie negativ laden. Hinzukommt, dass diese Adsorption der Farbstoffe an die Membransubstanz nicht von einem einfachen Gesetz geregelt ist; in Abschnitt Ia sahen wir, dass keineswegs, wie erwartet, positive Aufladung der Membran immer die Adsorption von Säurefarbstoff im Verhältnis zur Färbung der ungeladenen Membran begünstigt und negative Aufladung sie umgekehrt immer hemmt, und Entsprechendes gilt für die basischen Farbstoffe. Das freilich war für Chromat-Gelatine und Pergamentpapier gültig, dass deren positive und negative Aufladung die Anfärbung mit Säure- und basischem Farbstoff gegensätzlich beeinflusst.

Wenn man sieht, wie eine etwa in $Ce(NO_3)_3$ liegende Membran, welcher von einer Seite her Farbstoff zur Diffusion geboten wird, sich stark mit der Farbe belädt, wenn es ein Säurefarbstoff ist, und nur wenig Farbstoff anzieht, wenn es ein basischer Farbstoff ist, so könnte man noch aus einem anderen als dem von Girard herangezogenen kapillarelektrischen Grunde, eine Begünstigung der Diffusion des Säurefarbstoffs und eine Hemmung der Diffusion der Farbbase erwarten. Man könnte versucht sein, verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten aus dem Prinzip der auswählenden Löslichkeit herzuleiten, wie etwa eine Lipoidmembran je nach der Grösse der Verteilungsquotienten für verschiedene lipoidlösliche Substanzen verschieden durchlässig ist. Aber eine nähere Überlegung zeigt, dass eine Anreicherung durch relative Löslichkeit in der Membran ganz anders wirken muss als eine Anreicherung infolge von Adsorption an den Porenwandungen der Membran. Denn in diesem Falle wird nach Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts die Diffusion nach wie vor in dem Lösungsmittel Wasser durch die Poren hindurch vor sich gehen; die Diffusion kann dabei vielleicht durch die veränderten Reibungswiderstände von seiten der Porenwandungen noch besonders beeinflusst sein.

Diese verschiedenen Überlegungen lehren also, dass von Versuchen mit Farbstoffen keineswegs eine einfache Antwort auf die vorliegende Frage erwartet werden kann.

In den von uns ausgeführten Versuchen wurden die Farbstoffe

sehr vorsichtig danach ausgewählt, ob ihre Lösungen durch die zugesetzten aktiven Elektrolyte nicht sichtlich verändert werden; trotzdem sind Fehlerquellen, die solchen Reaktionen zwischen Farbstoff und zur Ladung zugesetztem Elektrolyten entspringen, kaum ganz zu vermeiden.

Vor Beginn der Diffusionsversuche wurden die Membranen bis zum Gleichgewicht mit den Farbstoffen bzw. mit Farbstoff + kapillaraktivem Elektrolyten durchtränkt, die Farbstoffkonzentration war 1:1000. Der kapillaraktive Elektrolyt wurde beiderseits der Membran in gleicher Konzentration zugesetzt. Die Diffusionsrichtung ging in allen Versuchen von innen nach aussen; während der Diffusion wurde leicht geschüttelt.

Sämtliche verwendeten Farbstoffe gehören zu denen mit relativ grosser Diffusionskonstante.

a) Farbstoffdiffusion bei positiver Aufladung der Membran aus Chromat-Gelatine.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, + bedeutet Beschleunigung der Diffusion durch die Aufladung, — Verzögerung, 0 keinen Einfluss; die Zahl der Zeichen entspricht der Anzahl der Versuche.

Farbstoff	$\frac{m}{120}$ $H+$	$\frac{m}{1000}$ $La+++$	$\frac{m}{500}-\frac{m}{1000}$ $Ce+++$
Saure Farbstoffe.			
Cyanol	+ + + +	+ + + +	+ + + +
(Cassella)	+ + +	+ +	+ + + +
Wollviolett	+ + + +	+ + + +	
(Bad. Anilinfabrik)	+ + + +		
Säurefuchsin	+ + + + + (0)		+ + + +
(Kahlbaum)	+ (0) + (0) + (0)		+ + + +
			0 0 0 0
Rosindulin 2B bläulich	+ + + (0) +		+ + + +
(Kalle)			
Orange GG	+ + + +		
(Merck)			
Pikrinsäure	+ + + +		+ (0) 0 + +
(Kahlbaum)			
Indigschwefelsaures Na	— — — —		
(Kahlbaum)	— — — —		
	— (0) — (0) — (0)		
	— — — —		
	+ (0) + (0) 0 +		
Lichtgrün SF	— — — —	— — — —	
(Grübler)		— — — —	

Farbstoff	$\frac{m}{120}\ H^+$	$\frac{m}{1000}\ La^{+++}$	$\frac{m}{500}-\frac{m}{1000}\ Ce^{+++}$
Patentblau V (Höchst)		— — — —	
Rotviolett 5 RS (Bad. Anilinfabrik)	— (0) — — —	— — — — — — — — — —	— — — —
Brillantcrocein (Bayer)	— — — — — —		— — — —
Naphtholgrün B (Merck)			— — — —
Basische Farbstoffe.			
Saffranin (Kahlbaum)	+ + + + + + + + + + +		+ + + + + + + + 0 + + + + + 0 + + + + — — —
Methylgrün (Bayer)			+ + + 0 + +
Methylengrün (Merck)	— — — — — — — —	— — —	— — — —
Methylenblau rectif. (Grübler)	— — — —		— — — —
Toluidinblau (Kahlbaum)	— — —	—	— — — (0)
Methylviolett B extra (Kahlbaum)			— 0 —

Hieraus ist ersichtlich, dass für den begünstigenden oder für den hemmenden Einfluss einer durch H^+, Ce^{+++} oder La^{+++} positiv aufgeladenen Membran auf die Farbstoffdiffusion nicht von Bedeutung ist, ob der Farbstoff Basen- oder Säurecharakter hat. Denn sowohl die Diffusion der Säurefarbstoffe Cyanol, Wollviolett, Säurefuchsin, Rosindulin, Orange *GG*, Pikrinsäure, als auch die der basischen Farbstoffe Saffranin und Methylgrün wird durch die Behandlung der Membran mit H^+, Ce^{+++} und La^{+++} beschleunigt, und sowohl die Diffusion der Säurefarbstoffe Lichtgrün, Patentblau *V*, Rotviolett, Brillantcrocein und Naphtholgrün als auch die der basischen Farbstoffe Methylengrün, Methylenblau, Toluidinblau und Methylviolett wird unter dem gleichen Einfluss verlangsamt. Worauf diese Gruppierung zurückzuführen ist, können wir nicht angeben. Wir haben versucht, Aufklärung dadurch zu gewinnen, dass wir erstens prüften, ob sich Farbstoffe, die sich bei

der Diffusion gegensätzlich verhalten, wie z. B. Cyanol und Lichtgrün oder Saffranin und Methylengrün, auch in ihrem Einfluss auf die E. K. einer Konzentrationskette, in deren Konzentrationsgefälle eine Membran liegt, unterscheiden. Aber, wie aus der Tabelle S. 397 zu ersehen ist, ist das nicht der Fall. Ebensowenig ergaben zweitens Anfärbungsversuche wie die auf S. 400 geschilderten ein Verständnis für das Verhalten bei der Diffusion.

b) Farbstoffdiffusion bei negativer Aufladung der Membran aus Chromat-Gelatine.

Über die Resultate unserer zahlreichen Farbstoffversuche bei negativer Aufladung der Membran können wir uns kurz fassen; der Verlauf ist derart regellos, dass es sich nicht verlohnt, die Versuche tabellarisch wiederzugeben. Herauszuheben ist, dass unter dem Einfluss von $NaOH$ (und Na_2CO_3) die Diffusion der Farbstoffe stets verzögert wurde, mochte es sich um Farbbasen wie Methylengrün, Methylenblau, Methylviolett und Saffranin oder um Säurefarbstoffe wie Cyanol, Wollviolett, Rosindulin, Lichtgrün oder Patentblau *V* handeln. Auf der anderen Seite wurde die Diffusion durch Zitrat auffallend oft beschleunigt, so bei den Basen Methylengrün, Methylenblau, Saffranin, Methylgrün und bei den Säurefarbstoffen Cyanol, Wollviolett, Rosindulin, Orange *GG*. Sulfat und Oxalat wirkten unregelmässig. —

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass die Farbstoffversuche nicht zur Entscheidung der hier behandelten Fragen verwertet werden können. Das liegt wohl in den komplizierten Versuchsbedingungen begründet, die, wie zu Anfang dieses Abschnittes erwähnt, gerade hier obwalten. Es kann darauf verwiesen werden, dass auch Bethe und Toropoff[1]) in ihren Versuchen über Konzentrationsänderungen von Elektrolyten an Membranen bei Durchleitung eines elektrischen Stromes auf ähnlich grosse Unregelmässigkeiten bei den Farbstoffen stiessen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich hauptsächlich mit der Nachprüfung von Versuchen von Girard über den Einfluss kapillarelektrischer Ladung einer Membran auf Diffusion und Osmose.

1. Die Aufladung der Membran wird an verschiedenen Membransorten (chromierte Gelatine, Schweinsblase, Pergamentpapier, Kollodium) mit verschiedenen Elektrolyten [HCl, $Ce(NO_3)_3$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $K_4Fe(CN)_6$, Zitrat, SO_4, J, Farbstoffen] durch Messungen an Konzentrationsketten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 597 (1915).

nachgewiesen; eine von Girard gegebene elektroosmotische Erklärung der Änderung der elektromotorischen Kraft durch die Aufladung wird abgelehnt.

2. Die maximalen osmotischen Steighöhen, welche zustande kommen, wenn Neutralsalzlösungen und Wasser durch eine Membran getrennt werden, sind verschieden gross, je nachdem die Membran positiv oder negativ geladen ist. Ob die Steighöhe bei positiver oder negativer Ladung grösser ist, dafür ist die Art des Neutralsalzes entscheidend. Es kommt aber nicht, wie Girard angibt, auf die Richtung des Diffusionspotentials der Salze an. Massgebend sind wahrscheinlich Adsorbierbarkeit und Hydratation der Ionen.

3. Entgegen den Angaben von Girard hat die Aufladung der Membran auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen fast gar keinen Einfluss.

Die Untersuchung wurde im physiologischen Institut der Universität Kiel unter Leitung von Herrn Professor Höber ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine reiche Anregung meinen ergebensten Dank ausspreche.

Über den Molekularzustand der Essigsäure in siedendem Benzol und im gesättigten Dampf der Lösung.

Von

Ernst Beckmann und **Otto Liesche.**

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Werner Gabel.)

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 17.)

Theoretisches.

Über den verschiedenen Dissoziationsgrad der Essigsäuredoppelmoleküle $(C_2H_4O_2)_2 = 120{\cdot}08$ in siedendem Benzol und im gesättigten Dampf der Lösung hat W. Nernst[1]) bereits im Jahre 1891 eine eingehende Untersuchung angestellt. Als Grundlagen für die Berechnung dienten: 1. die bei verschiedenem Gehalt der Lösung ermittelte Siedepunktserhöhung; 2. die Dissoziationsisotherme für das Gleichgewicht $(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_4O_2$ im Gaszustand; 3. die entsprechende Dissoziationsisotherme für die Lösung. Die Rechnung selbst führte zu dem Dampfdruck p der Essigsäure, ihrem Dissoziationsgrad ξ im Dampf, dem Dissoziationsgrad x in der Lösung, sowie zu einer Bestätigung des Henryschen Gesetzes für die einfachen Moleküle $C_2H_4O_2 = 60{\cdot}04$. Später hat von Zawidzki[2]) den Dampfdruck der Essigsäure in Essigsäure-Benzolmischungen bei 50° aus Dampfdruckmessungen, sowie der analytisch bestimmten Konzentration der Lösung und des Dampfes berechnet.

Die ebullioskopische Bestimmung gelöster, flüchtiger Stoffe[3]) hat uns unter teilweise anderen Voraussetzungen zur Behandlung desselben Problems geführt. Wenn die Molekulargrösse m des gelösten Stoffes in Lösung und Dampf die gleiche ist, so gilt, wie früher gezeigt wurde:

$$\varDelta = \frac{K}{m}(g - \gamma). \qquad \text{(I)}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 129 (1891).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 183 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie: E. Beckmann u. A. Stock, **17**, 110 (1895); E. Beckmann, **58**, 543 (1907); E. Beckmann u. O. Liesche, **86**, 339 (1914).

Hierin bedeuten: K die molekulare Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, bezogen auf 100 Gramm desselben, g Gramm gelöster Substanz, bezogen auf 100 Gramm flüssiges Lösungsmittel, γ Gramm gelöster Substanz im gesättigten Dampf, bezogen auf 100 Gramm Lösungsmitteldampf, $\varDelta$ die beobachtete Siedepunktserhöhung.

Wenn dagegen das Molekulargewicht μ des gelösten Stoffes in Dampfform verschieden von dem Molekulargewicht m in der Lösung ist, so folgt aus den früher gegebenen Ableitungen ohne weiteres[1]):

$$\varDelta = K\left(\frac{g}{m} - \frac{\gamma}{\mu}\right), \tag{IIa}$$

oder, wenn wir die Molzahlen $n = \frac{g}{m}$ und $\nu = \frac{\gamma}{\mu}$ einsetzen:

$$\varDelta = K(n - \nu), \tag{IIb}$$

oder endlich für den teilweisen Zerfall der Doppelmoleküle m_2 in zwei einfache Moleküle m_1 ($m_2 \rightleftarrows 2\,m_1$) unter Einführung des eingangs erwähnten Dissoziationsgrades x und ξ:

$$\varDelta = \frac{K}{m_2}[g(1 + x) - \gamma(1 + \xi)]. \tag{IIc}$$

Wie man sieht, können die Werte für eine Phase (etwa m, n, x für die Lösung) ermittelt werden, sobald die entsprechenden Werte für die andere Phase (also μ, ν, ξ für den gesättigten Dampf) bekannt sind. Es bedarf dazu nur der Feststellung zusammengehöriger Werte von g, γ und $\varDelta$, worüber im experimentellen Teile berichtet werden wird.

Schon Nernst (loc. cit.) hat am Schlusse seiner Betrachtungen auf das vierfache Gleichgewicht hingewiesen, welches besteht:

1. zwischen den einfachen und den Doppelmolekülen im gesättigten Dampf,
2. zwischen den einfachen und den Doppelmolekülen in der Lösung,
3. zwischen den einfachen Molekülen im Dampf und den einfachen Molekülen in der Lösung,
4. zwischen den Doppelmolekülen im Dampf und den Doppelmolekülen in der Lösung.

Zur Formulierung dieses vierfachen Gleichgewichtes benutzen wir die Dampfdrucke p_1 und p_2, sowie die osmotischen Drucke Π_1 und Π_2 der einzelnen Molekülarten und stellen folgende vier Gleichgewichtskonstanten auf:

---

[1]) In noch allgemeinerer Form findet man die Ableitung für den hier vorliegenden Fall bei Max Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., § 274 (S. 255).

$$1.\quad \varkappa = \frac{p_2}{p_1^2}, \qquad 2.\quad k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2}, \qquad 3.\quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1}, \qquad 4.\quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2}, \tag{III}$$

Aus den Gleichungen (III) folgt:

$$\frac{\varkappa \,.\, l_2}{k \,.\, l_1^2} = 1, \tag{IV}$$

wodurch das vollständige Gleichgewicht charakterisiert ist, welches auch durch die Skizze (Abb. 1) veranschaulicht wird.

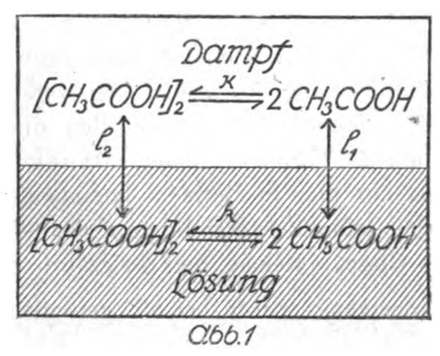


Abb. 1

Nernst verwendete ausser den beiden experimentell bestimmten zusammengehörigen Werten von g und Δ die beiden Gleichgewichtskonstanten $\varkappa$ und k und leitete den Wert für die Gleichgewichtskonstante l_1 ab.

Die Umrechnung der von Nernst herangezogenen, bzw. nach ihm berechneten Werte für die vorstehende Formulierung, wobei die Druckgrössen in Atmosphären angegeben werden sollen, gestaltet sich folgendermassen:

$$1.\quad \varkappa = \frac{p_2}{p_1^2} = \left[\frac{D - 2{\cdot}073}{(4{\cdot}146 - D)^2 p}\right] . 2{\cdot}073 \,.\, 760 = \mathbf{0{\cdot}0201} \,.\, 1575 = 31{\cdot}66,$$

$$2.\quad k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2} = \left[\frac{1 - x}{g x^2}\right] \cdot \frac{v_0 m_1}{2RT} = \mathbf{135{\cdot}7} \,.\, 0{\cdot}1271 = 17{\cdot}25,$$

$$3.\quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1} = \left[\frac{\sqrt{g(1-x)}}{p(4{\cdot}146 - D)}\right] \cdot \frac{760}{28{\cdot}96} \sqrt{\frac{m_1 RT}{2kv_0}} = \mathbf{0{\cdot}0694} \,.\, 532 = 36{\cdot}92,$$

$$4.\quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2} = \frac{l_1^2 k}{\varkappa} = 742{\cdot}7 .$$

Die von Nernst benutzten Formelausdrücke sind in eckige Klammern gesetzt, die denselben entsprechenden Zahlenwerte sind fett gedruckt.

Die Grösse D stellt die Dampfdichte der Essigsäure, bezogen auf Luft, dar. In den Umrechnungsfaktoren bedeuten: v_0 das Volumen von 100 g reinem Benzol beim Siedepunkt, d. h. nach S. Young[1]) 0·1228 Liter, $R = 0{\cdot}0821$ Literatm., T der Siedepunkt des Benzols in absoluter Zählung ($T = 273 + 80{\cdot}2 = 353{\cdot}2$; $RT = 29{\cdot}00$).

Wenn hingegen nicht nur die beiden Werte g und Δ, sondern die drei zusammengehörigen Werte g, γ und Δ experimentell ermittelt werden, so ist in der erörterten Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ eine weitere Beziehung gegeben, und zur vollständigen Berechnung braucht nur noch eine der vier Gleichgewichtskonstanten bekannt zu sein.

Von diesen vier Grössen ist $\varkappa$ die einzige, welche unmittelbar aus vorliegenden Messungen abgeleitet werden kann, nämlich aus den Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Während sich die meisten dieser Bestimmungen auf höhere Temperaturen beziehen, haben Drucker und Ullmann[2]) auch Messungen bei der hier in Betracht kommenden Siedetemperatur des Benzols angestellt unter Berücksichtigung der adsorbierenden Oberflächenwirkung des Glases, welche bei Essigsäure besonders gross ist. Für die „Komplexkonstante" wurde bei 80° gefunden: $\frac{c_2}{c_1^2} = 600$, worin c_1 und c_2 die Anzahl Mole der beiden Molekülarten m_1 und m_2 in einem Liter des Gases bedeuten. Für unsere Formulierung folgt daraus:

$$\varkappa = \frac{600}{RT} = 20{\cdot}69\ ^{3)}.$$

Diesen Wert $\varkappa = 20{\cdot}69$ wollen wir neben den gefundenen Werten g, γ, Δ unseren Rechnungen zugrunde legen. Hierbei bedienen wir uns der idealen Zustandsgleichung $MPV = gRT$, die wir für den Dampfdruck auf die einzelnen Molekülarten des gesättigten Dampfes, sowie für den osmotischen Druck auf die Molekülarten des gelösten Stoffes

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 152.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 608 (1910).

[3]) Nach dem Nernstschen Wärmetheorem ist:

$$\log \varkappa = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}88 + \log 760\,.$$

Vgl. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 37 (1916). Für $\varkappa = 20{\cdot}69$ und $T = 353{\cdot}2$ würde $Q = 15979$ (statt $Q = 15000$) folgen. Nach einer von Trautz aufgestellten Gleichung ist:

$$\log \varkappa = -\frac{Q_0}{4{\cdot}573\,T} + 2{\cdot}5 \log T + 1{\cdot}38\,.$$

Vgl. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 95, 80 u. 97 (1916). Diese Gleichung verlangt für $\varkappa = 20{\cdot}69$ und $T = 353{\cdot}2$ $Q_0 = 14694$ (statt $Q_0 = 15232$).

in der verdünnten Lösung anwenden. Es ist dabei zu beachten, dass die Zustandsgleichung nur die Rolle einer Definitionsgleichung für den Molekularzustand (Molekulargewicht, Molzahl, Dissoziationsgrad) unter den bei jeder Konzentration gegebenen Verhältnissen spielt.

Im gesättigten Dampf gilt:

1. für die einfachen Essigsäuremoleküle m_1: $m_1 p_1 V = \gamma \xi R T$,
2. für die Essigsäuredoppelmoleküle m_2: $m_2 p_2 V = \gamma (1 - \xi) R T$,
3. für die Benzolmoleküle M: $M.P.V = 100 RT$.

V ist das auf 100 g Benzol bezogene Dampfvolumen, P der Dampfdruck des Benzols ($p_1 + p_2 = 1 - P$). M, das Molekulargewicht des gesättigten Benzoldampfes, setzen wir in Übereinstimmung mit den Berechnungen von S. Young[1]) $M = 79{\cdot}45$, da der theoretische Wert 78·02 zu klein zu sein scheint[2]). Auch die Messungen von Drucker und Ullmann (loc. cit.) lassen trotz der Berücksichtigung der Oberflächenwirkung des Glases auf eine etwas grössere Dichte des gesättigten Benzoldampfes schliessen, als dem theoretischen Werte entspricht.

Die drei angegebenen Zustandsgleichungen führen zu:

$$p_1 (100 m_1 + \gamma M) + p_2 (100 m_2 + \gamma M) = \gamma M.$$

Andererseits ist: $p_2 = \varkappa p_1^2$.

Wenn nun $A = 100 m_1 + \gamma M$, $B = 100 m_2 + \gamma M$, $C = \gamma M$ gesetzt wird, folgt:

$$p_1 = \frac{\sqrt{A^2 + 4\varkappa BC} - A}{2\varkappa B}.$$

Nach Berechnung der Druckwerte: p_1, p_2, $p = p_1 + p_2$, $P = 1 - p$ erhält man:

$$\nu = \frac{100 p}{M.P}; \quad \mu = \frac{\gamma}{\nu}; \quad 1 + \xi = \frac{m_2}{\mu}.$$

Hiermit sind alle für den Gaszustand in Betracht kommenden Werte abgeleitet.

Nunmehr gehen wir mit Hilfe der ebullioskopischen Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ auf die Lösung über und finden:

$$n = \nu + \frac{\Delta}{K}; \quad m = \frac{g}{n}; \quad 1 + x = \frac{m_2}{m};$$

$$\Pi_1 = \frac{g x R T}{m_1 v}; \quad \Pi_2 = \frac{g(1-x) R T}{m_2 v}; \quad \Pi = \Pi_1 + \Pi_2.$$

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 152.

[2]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 61.

In den Gleichungen bedeutet v das Volumen der Lösung. Eine Änderung desselben mit der Konzentration ist von Nernst nicht in Rechnung gestellt worden, wie aus der gegebenen Übersicht hervorgeht. Jedenfalls wird der geringe dadurch bedingte Fehler noch kleiner, wenn wir für jede Konzentration das Volumen v additiv aus den Volumina der Komponenten berechnen; dann gilt nach S. Young[1]) für die Lösung von g Gramm Essigsäure in 100 g Benzol:

$$v = (0{\cdot}1228 + 0{\cdot}001017\,g) \text{ Liter.}$$

Da nun auch alle für die Lösung in Betracht kommenden Werte abgeleitet sind, folgen die drei noch unbekannten Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2}$, $l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1}$, $l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2}$ ohne weiteres.

Bei Berechnung der experimentellen Werte stellte sich jedoch für kleine Konzentrationen eine grosse Beeinflussung der Resultate durch die Versuchsfehler heraus. Denn da Δ bei kleinen Konzentrationen negativ ist, so wird $n = \nu + \frac{\Delta}{K}$ als Differenz zweier sehr kleiner Grössen berechnet. Bei wachsender Konzentration, also bei wachsendem ν wird $(-\Delta)$ wieder kleiner, bis schliesslich Δ positive Werte annimmt (vgl. den experimentellen Teil und Abb. 3). Deshalb wurde die Rechnung für eine grössere Konzentration ausgeführt, und zwar wurde diejenige gewählt, bei welcher Δ wieder gleich Null, also $n = \nu$ wird. Dies bietet ausserdem den Vorteil, dass die ebullioskopische Konstante K, die nur mit einer Genauigkeit von 1—3% sicher steht, hierbei nicht in Betracht kommt.

Nachdem mit Hilfe dieser ausgezeichneten Konzentration die Gleichgewichtskonstanten gefunden sind, werden die verschiedenen Konzentrationen nur mit Benutzung der experimentell ermittelten zusammengehörigen Werte g und γ behandelt. Hierfür bietet sich folgender Weg:

Aus den beiden Gleichungen:

$$1.\quad p_1(100\,m_1 + \gamma M) + p_2(100\,m_2 + \gamma M) = \gamma M,$$

$$2.\quad p_2 = \varkappa \cdot p_1^2$$

lassen sich, wie oben gezeigt, die Grössen p_1, p_2, $p = p_1 + p_2$ und weiterhin μ, ν, ξ für den Gaszustand berechnen.

Ferner ist:

$$3.\quad \Pi_1 = l_1 p_1, \qquad 4.\quad \Pi_2 = l_2 p_2.$$

Nunmehr folgt für die Lösung:

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 154.

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2; \quad m = \frac{gRT}{\Pi v}; \quad n = \frac{g}{m}; \quad 1 + x = \frac{m_2}{m}.$$

Die so gewonnenen Resultate gestatten schliesslich eine Kontrolle der durch den Versuch gefundenen Δ-Werte mit Hilfe der ebullioskopischen Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$, wobei wir für K den Wert 25·7 einsetzen[1]).

Experimentelles.

Die experimentelle Bestimmung zusammengehöriger Werte von g, γ, Δ haben wir bereits vor längerer Zeit gemeinsam mit Herrn Werner Gabel[2]) ausgeführt.

Besonders wurde auf die Verwendung reiner, wasserfreier Substanzen und auf Ausschluss von Feuchtigkeit während der Bestimmung geachtet. Das reine kristallisierbare Benzol von Merck wurde durch 24 Stunden langes Durchsaugen von Luft, die durch Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet war, von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit. Zur Herstellung von völlig wasserfreier Essigsäure wurde nach den Vorschriften von de Visser[3]) und Harry C. Jones[4]) verfahren. 1 kg Eisessig „Kahlbaum" (frei von höheren Homologen) wurde, nachdem er bei 12° völlig erstarrt war, 24 Stunden lang bei 15° dem allmählichen Auftauen überlassen und so aufgestellt, dass jeder gebildete Tropfen abfliessen konnte. Der verbleibende feste Rest wurde nach dem Schmelzen nochmals der gleichen Manipulation unterworfen und nunmehr der höchstschmelzende Teil fraktioniert. Zur Verwendung kam dann eine innerhalb 0·1° siedende und bei 16·1° schmelzende Essigsäure.

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Essigsäuregehaltes der Lösung und des gesättigten Dampfes wurde der von uns konstruierte Apparat[5]) mit Innenkondensation und Wärmeschutz verwendet, wobei die Heizung des Siedegefässes selbst elektrisch erfolgte. Zu diesem Zwecke war über dem Boden des Siedegefässes ein Glasring angeschmolzen, der mit 50 cm Platindraht von 0·1 mm Durchmesser spiralförmig umwickelt war.

Die Siedepunktsbestimmungen wurden in dem Siedeapparat mit elektrischer Heizung[6]) ausgeführt, der mit Asbestwolle in ein passendes Weinholdgefäss eingedichtet war. Da Benzol zu denjenigen Lösungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 555 (1907).
[2]) Über Molekulargrössen, Inaug.-Dissert. Leipzig 1906.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie *R.* **9**, 767 (1892).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 423 (1894).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 551 (1907), Fig. 8.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 187 (1908).



mitteln gehört, die auch beim elektrischen Sieden noch zu schwacher Überhitzung neigen, wurden gereinigte Granaten als Siedeerleichterer verwendet.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt. Der Essigsäuregehalt in der Lösung und im konzentrierten Dampf wurde mit $^{1}/_{10}$-norm. Kalilauge ermittelt. Für die Siedepunktsbestimmungen kamen 19·05 g Benzol zur Anwendung. In den Tabellen sind aber alle Werte auf 100 g Benzol umgerechnet.

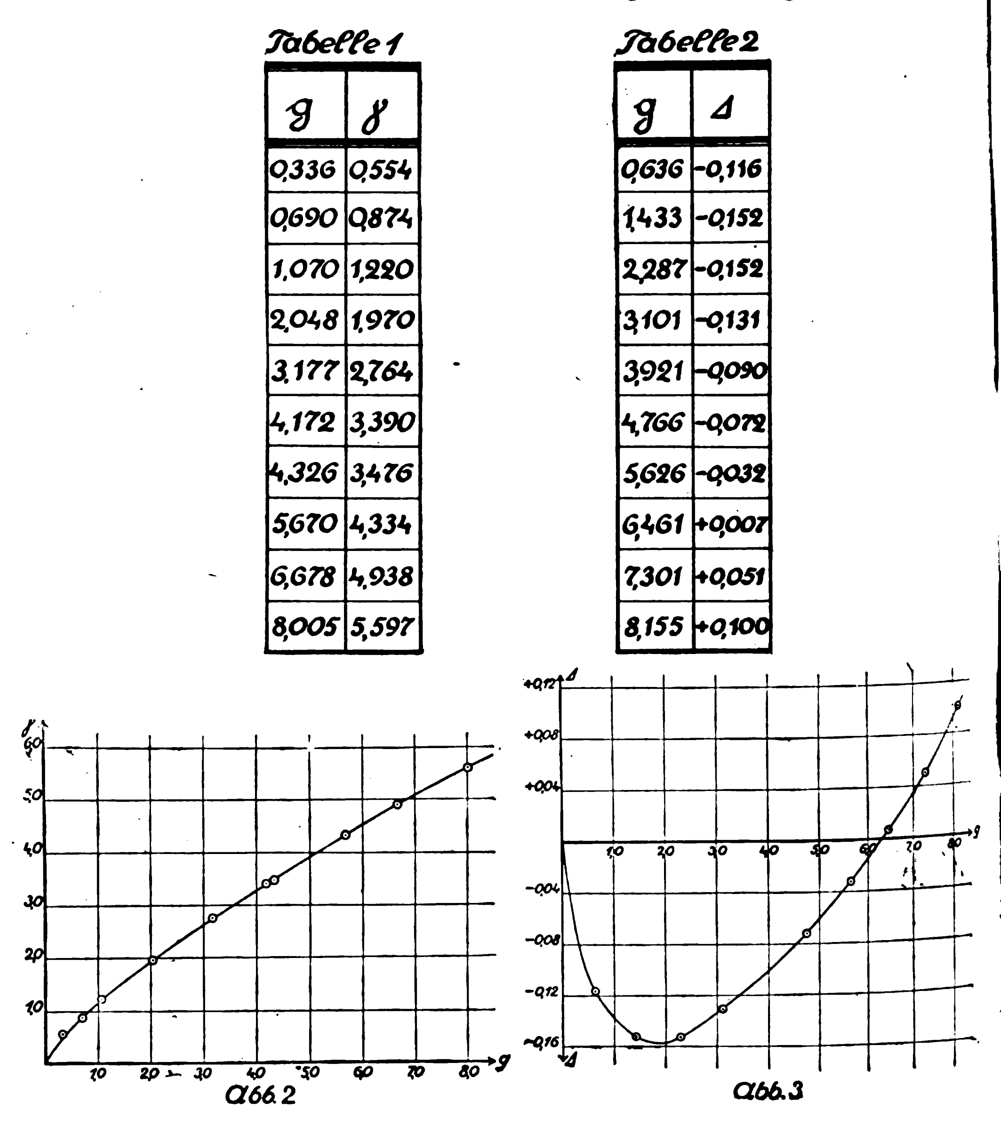


Tabelle 1

g	γ
0,336	0,554
0,690	0,874
1,070	1,220
2,048	1,970
3,177	2,764
4,172	3,390
4,326	3,476
5,670	4,334
6,678	4,938
8,005	5,597

Tabelle 2

g	Δ
0,636	-0,116
1,433	-0,152
2,287	-0,152
3,101	-0,131
3,921	-0,090
4,766	-0,072
5,626	-0,032
6,461	+0,007
7,301	+0,051
8,155	+0,100

Abb. 2

Abb. 3

Die Abb. 2 und 3 zeigen, wie sich die Grössen γ und Δ mit wachsendem g ändern. Während γ gleichfalls dauernd zunimmt, hat Δ zunächst negative Werte und geht über ein Minimum durch den Wert 0 in positive Werte über. Für den Wert $\Delta = 0$ ist nach graphischer und rechnerischer Interpolation $g = 6{\cdot}275$ und $\gamma = 4{\cdot}796$.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Wie oben gezeigt, liefert die Berechnung der zusammengehörigen Werte $\Delta = 0$, $g = 6{\cdot}275$, $\gamma = 4{\cdot}796$ unter Benutzung der einen Gleichgewichtskonstanten $\varkappa = 20{\cdot}69$ die drei übrigen Gleichgewichtskonstanten k, l_1, l_2. Im einzelnen wurde gefunden:

$$\left.\begin{array}{lll} p_1 = 0{\cdot}02806, & p_2 = 0{\cdot}01629, & p = 0{\cdot}04435 \\ \mu = 82{\cdot}09, & \nu = 0{\cdot}05842, & \xi = 0{\cdot}463 \end{array}\right\} \text{für den gesättigten Dampf}$$

$$\left.\begin{array}{lll} \Pi_1 = 2{\cdot}7682, & \Pi_2 = 10{\cdot}3454, & \Pi = 13{\cdot}1136 \\ m = 107{\cdot}41, & n = 0{\cdot}05842, & x = 0{\cdot}118 \end{array}\right\} \text{für die Lösung.}$$

Daraus folgt:

$$k = 1{\cdot}350; \quad l_1 = 98{\cdot}64; \quad l_2 = 634{\cdot}9.$$

Dass nunmehr der Ausdruck $\frac{\varkappa \,.\, l_2}{k \,.\, l_1^2}$ tatsächlich gleich 1·00 ist, darf jedoch nicht als Bestätigung der drei experimentell bestimmten zusammengehörigen Werte g, γ, Δ aufgefasst werden; vielmehr handelt es sich hierbei nur um eine Rechenprobe, wie eine Übersicht über die zur Ableitung benutzten Gleichungen lehrt.

Berechnung der Einzelversuche.

Der Berechnung wurden die experimentell gefundenen, in Tabelle 1 zusammengestellten Werte von g und γ zugrunde gelegt. Die Einzelwerte p_1, p_2, p, μ, ν, ξ für den Gaszustand, sowie Π_1, Π_2, Π, m, n, x für die Lösung wurden unter Benutzung der Konstanten $\varkappa$, l_1, l_2 nach dem oben beschriebenen Schema berechnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Die drei letzten Spalten der Tabelle 3 geben den Vergleich zwischen $\Delta_{\text{ber.}}$, welches nunmehr aus der Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ ermittelt wurde, und $\Delta_{\text{gef.}}$, welches den in Tabelle 2 gegebenen experimentellen Δ-Werten entspricht, die durch graphische Interpolation auf die g- und γ-Werte der Tabelle 1 bezogen wurden.

Die letzte Spalte gibt an, um wieviel höher der Siedepunkt gegenüber der Berechnung gefunden wurde. Wie man erkennt, stimmen

Tabelle 3

γ	η_1	η_2	η	μ	ν	ξ	g	Π_1	Π_2	Π	m	n	$\varkappa$	Δ ber.	Δ gef.	$\Delta-\Delta$ gef. ber.
0,554	0,0059	0,0007	0,0066	66,5	0,0083	0,805	0,336	0,578	0,451	1,029	76,9	0,0044	0,562	-0,100	-0,080	+0,020
0,874	0,0085	0,0015	0,0100	69,0	0,0127	0,740	0,690	0,836	0,943	1,779	91,1	0,0076	0,319	-0,131	-0,120	+0,011
1,220	0,0110	0,0025	0,0135	71,2	0,0171	0,687	1,070	1,080	1,575	2,655	94,3	0,0113	0,273	-0,149	-0,139	+0,010
1,970	0,0155	0,0050	0,0205	74,7	0,0264	0,609	2,048	1,533	3,173	4,706	101,1	0,0203	0,188	-0,157	-0,156	+0,001
2,764	0,0196	0,0080	0,0276	77,4	0,0357	0,552	3,177	1,936	5,060	6,996	104,5	0,0304	0,149	-0,136	-0,128	+0,008
3,390	0,0225	0,0105	0,0330	79,1	0,0429	0,518	4,172	2,217	6,637	8,854	107,6	0,0388	0,116	-0,105	-0,092	+0,013
3,476	0,0228	0,0108	0,0336	79,3	0,0438	0,514	4,326	2,254	6,858	9,112	108,3	0,0400	0,109	-0,098	-0,085	+0,013
4,334	0,0263	0,0143	0,0406	81,2	0,0534	0,479	5,670	2,597	9,107	11,704	109,3	0,0519	0,099	-0,039	-0,030	+0,009
4,938	0,0288	0,0169	0,0457	81,8	0,0604	0,468	6,678	2,819	10,729	13,548	110,3	0,0605	0,088	+0,003	+0,020	+0,017
5,597	0,0309	0,0197	0,0506	83,5	0,0671	0,439	8,005	3,045	12,521	15,566	113,9	0,0703	0,054	+0,082	+0,093	+0,011

beide Reihen von Δ-Werten in ihrem Verlauf gut überein, wenngleich die absoluten Differenzen die Fehlergrenzen der Siedepunktsbestimmungen im allgemeinen etwas übersteigen.

Schlussfolgerung.

Hiermit ist gezeigt worden, inwieweit die oben gemachten Annahmen, d. h. die vollständige Zurückführung des an sich komplizierten Problems auf die einfache Berechnung der einzelnen Molekülarten unter alleiniger Anwendung der idealen Gesetze der klassischen physikalischen Chemie mit dem experimentellen Befunde übereinstimmen. Damit sind die von Nernst zuerst eingeführten klärenden und vereinfachenden Annahmen nochmals bestätigt. Auch dürfte ein Beitrag für die von Drucker[1]) geltend gemachte Anschauung geliefert sein, wonach in vielen Fällen das Rechnen mit einfachen Molekülen, von denen die Gültigkeit der Grenzgesetze angenommen wird, oder dieselben definitionsmässig benutzt werden, den Vorzug vor formal gleichberechtigten, komplizierteren Annahmen verdient.

Eine zahlenmässige Übereinstimmung mit den von Nernst berechneten Werten war dagegen von vornherein aus folgenden Gründen nicht zu erwarten: Einmal haben wir statt der Gibbsschen Dampfdichteformel für den Gaszustand, die für höhere Temperaturen auch neueren Messungen ziemlich gut entspricht, die davon abweichende, für die vorliegende Temperatur gemessene Komplexkonstante von Drucker und Ullmann benutzt. Andererseits waren wir unabhängig

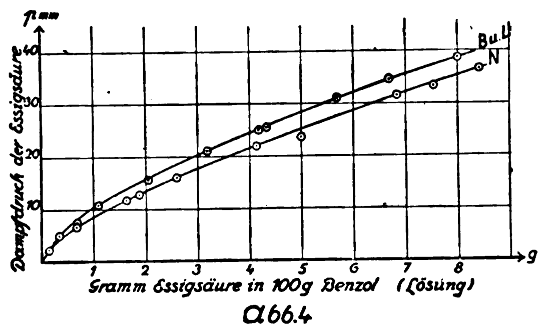


Abb. 4

von einer willkürlichen Annahme über den Dissoziationszustand der Essigsäure in der Lösung, die Nernst mittels Analogieschluss nach dem Verhalten der Benzoesäure gemacht hat. Vielmehr folgt aus unseren Rechnungen ein wesentlich höherer Dissoziationsgrad in der Lösung, als von Nernst angenommen wurde. Trotzdem ergibt sich für den Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 616 (1909).

samtdampfdruck p der Essigsäure eine in der Grössenordnung ziemlich gute Übereinstimmung, wie die vorstehende Kurvenzeichnung (Abb. 4) zeigt. Hierin sind die Nernstschen Werte (N) mit den unseren (B u. L), beide in mm Hg ausgedrückt, verglichen.

Zusammenfassung.

1. Die ebullioskopische Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ gibt für flüchtige gelöste Stoffe eine direkte Beziehung zwischen der Molzahl n des gelösten Stoffes in der Lösung und der Molzahl ν im gesättigten Dampf der Lösung. Diese Beziehung gilt auch dann, wenn das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in Lösung und Dampf verschieden ist.

2. Für verdünnte Lösungen von Essigsäure in Benzol wurden folgende drei zu je einer Konzentration gehörigen Werte experimentell bestimmt:

g = Gramm Essigsäure in der Lösung bezogen auf 100 Gramm Benzol,
γ = „ „ im gesättigten Dampfe, bezogen auf 100 Gramm Benzol,
Δ = Siedepunktserhöhung der Lösung gegenüber dem reinen Benzol.

3. Die Partialdruckisotherme für die Molekülarten $m_1 = C_2H_4O_2$ und $m_2 = (C_2H_4O_2)_2$ im Gaszustand (nach Drucker und Ullmann) $\varkappa = 20{\cdot}69$ gestattet mit Hilfe der genannten experimentellen Werte die Berechnung der Molekulargrösse μ, des Dissoziationsgrades ξ und der Molzahl ν für den Gaszustand. Die ebullioskopische Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ liefert dann die Molzahl n und mithin auch die entsprechende Molekulargrösse m und den Dissoziationsgrad x für die Lösung.

4. Diese Rechnung, sowie die Berechnung der partiellen Dampfdrucke p_1 und p_2 und der partiellen osmotischen Drucke Π_1 und Π_2 wurde für diejenige ausgezeichnete Konzentration durchgeführt, bei der Δ, welches bei kleinen Konzentrationen negativ ist, wieder Null wird. Daraus wurden die drei weiteren Gleichgewichtskonstanten berechnet:

$$k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2} = 1{\cdot}350\,, \quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1} = 98{\cdot}64\,, \quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2} = 634{\cdot}9\,.$$

5. Hierauf erfolgte die Berechnung aller genannten Grössen für die einzelnen Konzentrationen, wobei nur die experimentell bestimmten zusammengehörigen Werte g und γ, sowie die vorher gefundenen Gleichgewichtskonstanten benutzt wurden. Schliesslich wurde $\Delta = K(n - \nu)$ berechnet, mit dem durch den Versuch erhaltenen Wert verglichen und befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, den 26. Februar 1917.



Piezochemische Studien. XIV.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. III.

Von

Ernst Cohen und A. M. Valeton.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 17.)

Einleitung.

In ihrer Arbeit: „Piezochemische Studien X"[1]) wurde von Ernst Cohen und de Boer darauf hingewiesen, dass der Einfluss des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers vor längerer Zeit von Stern untersucht wurde. Derselbe arbeitete bei nur zwei verschiedenen Drucken [1 Atm. bzw. 500 Atm. (nominell)], änderte aber die Konzentration der Säure, des Zuckers, sowie die Temperatur in weiten Grenzen und zog eine Anzahl verschiedener Säuren in den Kreis seiner Untersuchung. Da die Sternschen Ergebnisse einerseits sehr überraschend waren, seine (orientierenden) Versuche andererseits aber die Kritik in hohem Maße herausforderten, entschlossen wir uns, dieselben mit den nötigen Kautelen zu wiederholen bzw. auf ein grösseres Druckintervall (1—1500 Atm.) auszudehnen, unter Anwendung der verbesserten Methoden, die in der Arbeit „Piezochemische Studien X" ausführlich beschrieben wurden. Die nachstehenden Zeilen erörtern den ersten Teil dieser Untersuchungen.

1. Kritik der Sternschen Untersuchung.

1. Die folgenden Punkte wurden unseres Erachtens von Stern nicht genügend beachtet:

a) Der Einfluss der Kompressionswärme. Er schreibt hierüber: „Ein Fehler infolge von Inkonstanz der Temperatur während eines Versuches ist bei der beschriebenen Anordnung nicht zu befürchten. Eines konnte noch Bedenken erregen, nämlich die Temperaturerhöhung und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).



-erniedrigung durch Kompression und Dilatation. Da die Druckerhöhung im Anfange der Inversion stattfand und eine halbe bis eine ganze Minute in Anspruch nahm, die Erniedrigung aber viel später eintrat, und meist in wenigen Sekunden vollendet war, konnte man befürchten, dass der Einfluss der Kompressionswärme nicht genügend durch den der Dilatationskälte aufgehoben wurde. Es wurden, um über die Grösse dieses Fehlers Aufschlüss zu erhalten, zwei Versuche angestellt mit einer HCl-Lösung vom Molekulargehalt $m = 0{\cdot}501$. Bei dem ersten derselben fand die Druckerhöhung auf 500 Atm. 12^h 34 statt, in ca. einer halben Minute, die Druckerniedrigung erfolgte 3^h 50 in ca. 4 Sekunden; beim zweiten Versuch wurde der Druck 1^h 45 erhöht, und zwar in 8 Sekunden, während der Druck um 3^h 3 in 2 Minuten von 500 Atm. auf 1 Atm. herunterging.

Die aus den beiden Versuchen berechneten Zahlen sind für den ersten:

$$k\,.\,10^5 = 130{\cdot}92 \text{ und } 131{\cdot}17,$$
$$k_p\,.\,10^5 = 121{\cdot}32 \quad „ \quad 121{\cdot}62,$$
$$\Delta k^{1)} = -7{\cdot}33\,\% \text{ und } -7{\cdot}28\,\%;$$

für den zweiten:

$$k\,.\,10^5 = 132{\cdot}96\,\% \text{ und } 132{\cdot}90,$$
$$k_p\,.\,10^5 = 123{\cdot}29 \quad „ \quad 123{\cdot}10,$$
$$\Delta k = -7{\cdot}27\,\% \quad „ \quad -7{\cdot}37\,\%.$$

Eine erhebliche Differenz in den Resultaten beider Versuche ist nicht zu konstatieren.“

Diese Zahlen beweisen unseres Erachtens nur, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der hohe Druck erreicht wird, geringen Einfluss hat. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Kompressionswärme langsam abfliesst. Der beschriebene Versuch zeigt nur, dass der betreffende Fehler in beiden Fällen derselbe ist. Die Temperaturerhöhung infolge der Kompression wird somit lange Zeit merklich sein; der hierdurch bedingte Fehler in der Reaktionsgeschwindigkeit kann also bedeutend werden. Stern hat hier gerade das Umgekehrte bewiesen von dem, was er zu beweisen beabsichtigte. Bei Versuchen mit langer Reaktionszeit ist der Faktor bedeutungslos; diejenigen Zahlen, die sich auf Versuche beziehen, die nur kurze Zeit dauerten, sind unter Vorbehalt aufzunehmen.

Dass wir hier auf diesen Punkt hinweisen, hat nur prinzipielle

1) Δk ist die Differenz der beiden Inversionskonstanten in Prozenten von k_1.

Bedeutung, da in den nachstehend beschriebenen Messungen die Reaktionszeit eine sehr lange war.

b) Der Anfangs- bzw. Endwert der Drehung der Zuckerlösungen wurden von Stern nicht experimentell bestimmt, sondern mittels folgender Gleichungen berechnet:

$$\alpha_0 = 0{\cdot}665\, x\, l$$

und

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\, t)\, x\, l.$$

Hierin ist x die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm Lösung, l die Länge des Polarisationsrohres in dm und t die Temperatur, bei der die Polarisation stattfand.

Die Anwendung dieser Formeln ist nur dann zulässig, falls die zur Inversion benutzte Säure einen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose bzw. des Invertzuckers nicht ausübt; dies ist nun, wie sich weiter unten ergeben wird, keineswegs immer der Fall.

c) Der Einfluss des Druckes auf den Dissoziationsgrad der verwendeten Säuren wurde von Stern nicht in Rechnung gezogen.

d) Auch die Konzentrationsänderung der Säure (bzw. der Zuckerlösung) infolge der Kompressibilität wurde nicht beachtet.

e) Die Genauigkeit der Druckmessung hat Stern nicht kontrolliert; ausserdem änderte sich der Druck während eines bestimmten Versuches um etwa 40 Atm. Für die numerischen Ergebnisse von Sterns Untersuchung verweisen wir auf Tabelle 6, 7 und 8 der „Piezochemischen Studien X“.

2. Da Stern gefunden hatte, dass bei der Inversion durch Essigsäure und Phosphorsäure (im Gegensatz zu HCl, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$) die Geschwindigkeit bei Druckzunahme steigt, und dieses Resultat nur auf einigen wenigen Messungen fusst, denen die oben aufgeführten Fehlerquellen anhaften, haben wir in erster Linie diesen Teil der Sternschen Arbeit einer Revision unterworfen, bzw. dieselbe auf ein grösseres Druckintervall ausgedehnt.

Bevor wir zu den betreffenden Versuchen unter Druck schritten, erschien es uns notwendig, zunächst den unter b) genannten Punkt (bei 1 Atm. Druck) einem näheren Studium zu unterwerfen.

2. Die Materialien.

3. **a) Der Zucker.** Bester Kristallzucker wurde in möglichst wenig destilliertem, lauwarmem Wasser gelöst. Die Lösung filtrierten wir durch Baumwolle und fällten den Zucker durch Zusatz von 96%igem Alkohol.

Nachdem das Kristallpulver scharf abgesaugt war, wuschen wir es mit Äther, der über Natrium destilliert war, und trockneten schliesslich in Vakuo über Schwefelsäure. In dieser Weise stellten wir uns einen Vorrat von etwa 5 Kilo her. Eine Doppelbestimmung ergab, dass der Aschengehalt 0·006 % betrug (5 g Zucker hinterliessen 0·3 mg Asche).

b) Das Wasser. Leitungswasser wurde in einem schwer verzinnten Kessel unter Zusatz von etwas Metaphosphorsäure langsam destilliert. Die mittlere Fraktion, die wir auch für Leitfähigkeitsbestimmungen verwandten, wurde in einer 20 Liter haltenden Glasflasche aufbewahrt. Diese Flasche war während vieler Jahre zu demselben Zweck verwandt worden.

Durch das Wasser leiteten wir während 12 Stunden einen langsamen Strom Luft, die aus dem Freien durch drei mit starker $NaOH$-Lösung gefüllte Gaswaschflaschen durch das Wasser gesaugt wurde. Der Vorratsflasche wurde das Wasser durch einen Glasheber mit Glashahn entnommen, die eintretende Luft wurde über Natronkalk geleitet.

c) Die Saurelösungen. Diese stellten wir uns her durch Auflösen der betreffenden reinen Säuren in dem beschriebenen Leitfähigkeitswasser. Die Normalität wurde durch Titration mit einer sorgfältigst dargestellten Natronlösung ermittelt; dieselbe war auf Bernsteinsäure eingestellt. Unsere HCl-Lösung war $^1/_8$-norm., die Essigsäurelösungen 0·5-, 1·0- bzw. 4·5-norm.; die Phosphorsäurelösungen 0·5- bzw. 4·7-norm. (vgl. die Stärke dieser Lösungen bei Stern, Tabelle 6 und 7, Piezochemische Studien X).

3. Bestimmung der Inversionskonstante bei 1 Atm. Druck.

A. Der Einfluss der Säure auf das Drehungsvermögen von Rohrzuckerlösungen.

4. In der Abhandlung „Piezochemische Studien X“ wurde bereits darauf hingewiesen, dass die bekannte Polarisationsmethode auch bei den Untersuchungen, um die es sich hier handelt, am bequemsten zum Ziele führt. Die Berechnung der Inversionsgeschwindigkeit erfolgt dann nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{A}{A - x},$$

in ihrer spezielleren Form:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}.$$

Hierin ist k die Inversionskonstante, t die Reaktionszeit, α_0 die ursprüng-

liche Rechtsdrehung der untersuchten Zuckerlösung, α_t der Unterschied zwischen der Rechtsdrehung des zur Zeit t noch vorhandenen Rohrzuckers und der Linksdrehung der bereits invertierten Menge; α_∞ die Linksdrehung der völlig invertierten Lösung.

α_0 lässt sich bestimmen, indem man sofort nach dem Mischen der betreffenden Lösungen den Drehungswinkel misst. α_∞ lässt sich ermitteln, indem man nach völliger Inversion polarisiert; aber auch mittels der empirischen Gleichung, die Stern anführt:

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\,t)\,z\,l$$

(vgl. S. 435) kann man α_∞ finden.

5. Wie bereits oben (S. 435) betont wurde, erhebt sich nunmehr die Frage, ob α_0, α_t und α_∞ unabhängig sind von der Art und der Konzentration der zur Inversion benutzten Säure. Die Literatur[1]) enthält hierüber nur wenige Aufschlüsse, die ausserdem häufig miteinander in Widerspruch stehen.

Wir entschlossen uns somit, diesen Punkt experimentell zu untersuchen, um zu erfahren, ob bei unseren späteren definitiven Versuchen eine Korrektion nach dieser Richtung anzubringen wäre.

6. Wird Rohrzucker in einer verdünnten wässerigen Säurelösung aufgelöst, so tritt sofort Inversion ein, deren Geschwindigkeit bekanntlich von der Temperatur abhängt. Bei unseren Versuchen war somit dafür zu sorgen, dass die Inversionsgeschwindigkeit möglichst gering, praktisch gleich Null, war. Dies lässt sich erreichen, wenn man in der Nähe von 0° arbeitet. Wir mischten also die betreffenden Zucker-Säurelösungen bei 0° und polarisierten das Gemisch möglichst in der Nähe dieser Temperatur. Zu diesem Zwecke war das Polarisationsrohr von einem Metallmantel umgeben, durch den Eiswasser strömte, das mittels einer elektrisch getriebenen Zentrifugalpumpe aus einem grösseren Behälter durchgepumpt wurde. Der Mantel enthielt ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer. Das ganze Röhrensystem war zur Erzielung einer besseren Isolierung von Baumwolle umgeben. Durch schnelles Pumpen liess sich die Temperatur auf 2·2 bis 1·8° halten.

Der Gang der Versuche war nunmehr folgender:

Wir stellten uns 40 %ige Rohrzucker- bzw. Invertzuckerlösungen dar, sowie Lösungen der betreffenden Säuren in verschiedenen Konzentrationen. Sämtliche Lösungen wurden auf 0° abgekühlt. Als x%ige Lösungen werden wir fernerhin stets solche bezeichnen, die x g gelöster Substanz pro 100 ccm enthalten.

---

[1]) Vgl. E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Braunschweig 1904, Bd. 1, S. 922 ff. und 1181 ff.



Gleiche Volumina Säure- und Zuckerlösung wurden bei 0° gemischt. Dies geschah mittels genau geeichter Pipetten. Beim Polarisieren stiessen wir nunmehr auf folgende Schwierigkeit: Da die Temperatur der Lösung im Polarisationsrohr viel tiefer war als die der Umgebung (Zimmertemperatur), bedeckten sich die Glasverschlüsse des Rohres mit Kondensationswasser; infolgedessen war es nicht möglich, eine scharfe Einstellung zu erhalten. Da Abreiben mit Alkohol keinen Erfolg hatte, benutzten wir folgende Vorrichtung, die zum Ziele führte (Fig. 1).

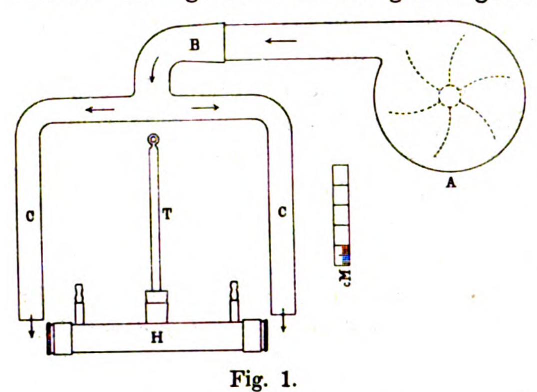


Fig. 1.

Über das Polarimeterrohr wurde ein Apparat *A* (Fön) aufgestellt, wie er von den Friseuren zum Trocknen der Haare benutzt wird. Die Wirkung desselben geht darauf hinaus, dass ein kleiner, elektrisch getriebener Ventilator Luft an einem Drahtwiderstand vorbei presst, der sich elektrisch erhitzen lässt. An diesem Apparat war das Röhrensystem *BCC* angeschlossen. Die warme Luft streicht über die abschliessenden Glasplatten des Polarimeterrohres und nimmt das Kondensationswasser fort. Nach einigen Sekunden schaltet man den „Fön" auf kalt. Sodann streicht ein Luftstrom von Zimmertemperatur über die Glasplatten, und der Bildung eines neuen Beschlags wird in dieser Weise vorgebeugt. Die Platten bleiben völlig klar und die Polarisation kann ohne weitere Schwierigkeiten ausgeführt werden. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt (vgl. S. 439).

Doppelversuche, mit frisch bereiteten Lösungen angestellt, ergaben für: H_2O 26·74°; 4·5-norm. $C_2H_4O_2$ 26·73°; 4·7-norm. H_3PO_4 26·73°. Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die genannten Säuren in den verwendeten Konzentrationen einen Einfluss auf die Drehung nicht ausüben.

7. Es galt nun entsprechende Versuche an Invertzuckerlösungen auszuführen. Zu diesem Zwecke verfuhren wir folgenderweise: 100 g reinster Rohrzucker wurde in einen 250 ccm fassenden Messkolben gegeben, der bis zur Marke mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure gefüllt wurde. Diese Lösung gaben wir in ein ausgedämpftes Kölbchen aus Jenaglas, setzten etwas Thymol zu und brachten den Kolben, nachdem derselbe

Tabelle 1.

Temperatur der Lösung	Rohrzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel	Mittel
4.2°	H_2O	26.72°	26.70°
		26.69	
		26.68	
		26.71	
4.2	$^1/_8$-norm. HCl	26.71	26.71
		26.73	
		26.72	
		26.69	
4.3	4.5-norm. $C_2H_4O_2$	26.81	26.78
		26.75	
		26.79	
		26.77	
4.4	4.7-norm. H_3PO_4	26.76	26.74
		26.69	
		26.74	
		26.77	

mittels eines Gummipfropfens verschlossen war, in einen Thermostaten auf 25°. Nach zehn Tagen (die Inversion war dann beendet) setzten wir fein gekörntes Baryumkarbonat bis zur Neutralisation zu. Durch Zentrifugieren und darauf folgendem Filtrieren liess sich das gebildete Baryumsulfat völlig beseitigen. Die klare Invertzuckerlösung wurde nun mit den entsprechenden Säurelösungen gemischt und in ganz derselben Weise auf ihre Drehung untersucht, wie dies oben bei den Rohrzuckerlösungen beschrieben wurde. Die Versuche wurden bei niederer Temperatur sowie auch bei 25.0° ausgeführt. Da sich sofort nach dem Mischen Multirotation geltend macht, wurde die Polarisation erst nach Ablauf derselben ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis inkl. 7 verzeichnet. Die Bestimmungen der Tabellen 2, 3 und 4 wurden mit denselben Invertzucker- und Säurelösungen ausgeführt; die der Tabellen 2 und 3 einige Stunden nach dem Mischen, die der Tabelle 4 drei Tage später. Die Bestimmungen der Tabelle 5 wurden mit neu dargestellten Säurelösungen angestellt. Die Tabellen 6 und 7 beziehen sich auf Säure- und Zuckerlösungen, die neu hergestellt wurden. Die Messungen der Tabelle 7 sind einen Tag später ausgeführt worden als diejenigen der Tabelle 6.

Die in der dritten Kolumne verzeichneten Drehungswinkel sind das Mittel der Ablesungen, die höchstens 0.05° untereinander differierten.

Tabelle 2.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.4°	H_2O	— 10.09°
4.3	$\frac{1}{8}$ - norm. HCl	— 10.09
4.2	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.76
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.55

Tabelle 3.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5-norm. $C_2H_4O_2$	— 9.75°
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.55

Tabelle 4.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
2.2°	H_2O	— 10.13°
2.0	$\frac{1}{8}$ -norm. HCl	— 10.17
2.2	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.77
1.8	4.7 „ H_3PO_4	— 10.56

Tabelle 5.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
2.0°	H_2O	— 10.12°
2.0	$\frac{1}{8}$ -norm. HCl	— 10.10
2.0	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.73
2.0	4.7 „ H_3PO_4	— 10.54

Tabelle 6.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5 - norm. $C_2H_4O_2$	— 9.75°
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.52

Tabelle 7.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5 - norm. $C_2H_4O_2$	— 9.74°
3.9	4.7 „ H_3PO_4	— 10.52

8. Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass ein Einfluss der verwendeten Säure auf die Drehung der Invertzuckerlösung vorliegt. Während

der Drehungswinkel in Wasser im Mittel — 10·11° ist, beträgt derselbe in 2·25-norm. Essigsäure — 9·75°, in 2·35-norm. Phosphorsäure — 10·54°. Der Einfluss dieser Säuren liegt somit nach verschiedenen Richtungen. Die Salzsäure in der benutzten Konzentration übt keinen Einfluss aus.

9. Bei 25·0° wurden Versuche mit $\frac{1}{8}$-norm. *HCl*, 0·5-norm. bzw. 1- und 4·5-norm. Essigsäure, sowie mit 0·5-norm. bzw. 4·7-norm. Phosphorsäure angestellt. Tabelle 8 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 8.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
25·0°	H_2O	— 7·44°
25·0	$\frac{1}{8}$-norm. HCl	— 7·45
25·0	0·5 „ $C_2H_4O_2$	— 7·32
25·0	1 „ „	— 7·25
25·0	4·5 „ „	— 7·05
25·0	0·5 „ H_3PO_4	— 7·52
25·0	4·7 „ „	— 7·86

Auch jetzt zeigt sich, dass die Gegenwart der Salzsäure einen Einfluss nicht ausübt, im Gegensatz zur Essigsäure und Phosphorsäure.

10. Da bei den beschriebenen Versuchen zum Pipettieren des Wassers und der Säurelösungen dieselbe Pipette benutzt wurde, könnte sich die Frage erheben, ob hierdurch nicht gewisse Mischungsfehler bedingt werden, die einen Einfluss auf den Zuckergehalt, und damit auf die Drehung der betreffenden Lösungen ausüben. Dass dem nicht so ist, beweist folgender Versuch: Es wurde das Gewicht der 4·5-norm. Essigsäure bzw. des Wassers ermittelt, das bei 17° aus der benutzten Pipette floss.

Bei der Essigsäure fanden wir:	a)	10·3458 g
	b)	10·3106 g
Im Mittel		10·3282 g
Beim Wasser fanden wir:	a)	10·0225 g
	b)	10·0448 g
Im Mittel		10·0337 g

Sodann wurde im (25 ccm fassenden) Pyknometer die Dichte der genannten Flüssigkeiten im Thermostaten bei 17·0° bestimmt. Wir fanden für die Essigsäure: a) 1·0294, b) 1·0296, im Mittel 1·0295. Die Dichte

des Wassers $\left(d\frac{17^0}{4^0}\right)$ ist 0·9988. Das bei 17° ausgeflossene Volumen der Essigsäure beträgt somit 10·032 ccm, während das des Wassers 10·046 ccm ist. Der Unterschied ist nur 1·5 ‰, fällt also nicht ins Gewicht.

Wir werden später noch untersuchen, ob bei unseren definitiven Versuchen unter Druck der Einfluss der Säure auf die Drehung der betreffenden Lösungen in Rechnung zu ziehen ist.

B. Die Multirotationserscheinungen.

11. Findet, wie es bei unseren definitiven Versuchen der Fall war, die Inversion bei höherer Temperatur (45°, 35°) statt und nimmt man die Polarisation bei 25° vor, so zeigt die betreffende Lösung infolge der Multirotation nicht sofort den richtigen Drehungswinkel. Man muss dieselbe während längerer Zeit auf 25° halten, bevor eine konstante Drehung erreicht ist. Dies könnte einen Fehler in der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen, und es war demnach notwendig, diese Erscheinung näher ins Auge zu fassen.

Nach einigen Vorversuchen, die unter Zugrundelegung der von Levy[1]), Trey[2]), Osaka[3]) ermittelten Tatsachen ausgeführt wurden, griffen wir schliesslich zu dem Verfahren, das von Palmaer[4]) bei seinen schönen Studien über die Inversion des Rohrzuckers mit gutem Erfolg angewandt wurde. Die betreffenden Versuche gestalteten sich dementsprechend folgenderweise: In ein ausgedämpftes trockenes Kölbchen aus Jenaglas gaben wir etwa 100 ccm einer 40 %igen Rohrzuckerlösung, in ein zweites dieselbe Menge einer 0·996-norm. Essigsäurelösung. Die Kölbchen wurden mit Gummipfropfen verschlossen und in einen Thermostaten gehängt, der auf 50·0° gehalten wurde. Sobald die Lösungen die betreffende Temperatur angenommen hatten, wurden je 100 ccm der beiden Lösungen in ein drittes Kölbchen pipettiert, das inzwischen auf 50° vorgewärmt war. Der Zeitpunkt des Mischens wurde notiert.

Zur Bestimmung der Anfangsdrehung mischten wir 10 ccm der Zuckerlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und gaben die Mischung in das Polarimeterrohr, welches auf 25·0° gehalten wurde. Zehn

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 301 (1895).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 193 (1895); 22, 424 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 661 (1900).

[4]) Öfversigt of K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, S. 5; Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 492 (1897).

Minuten nach dem Mischen wurde die Anfangsdrehung ermittelt. Dieselbe betrug 26·74°. Nach weiteren zehn Minuten ebenfalls 26·74°; 20 Minuten später ergab sich nochmals der Wert 26·74°. (Es wurden jedesmal 3 bis 4 Ablesungen gemacht, die niemals mehr als 0·03 bis 0·04° unter sich differierten.)

Nach bestimmten Zeiten brachten wir 25 ccm des Gemisches, das bei 50° invertiert wurde, in ein Kölbchen, das in Eis stand. Hatte die Lösung sich auf 25° abgekühlt, so wurde sie in das Polarimeterrohr gegeben. Sodann machte man so schnell wie möglich einige Ablesungen, die zunächst jede Minute, später jede zehn Minuten wiederholt wurden. Nach einer gewissen Zeit entnahmen wir der invertierenden Lösung eine neue Menge, die in gleicher Weise behandelt wurde. Die in dieser Weise erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9.

	0′	345′	744′	1441′	2164′	2906′	∞′
8′	—	19·62°	12·99°	5·18°	0·15°	— 2·84°	—
9	—	19·59	12·90	5·09	0·06	— 3·05	—
10	26·74°	19·56	12·85	4·98	— 0·04	— 3·25	— 7·94°
11	—	19·51	12·84	4·93	— 0·15	— 3·26	—
12	—	19·51	12·83	4·91	— 0·21	— 3·28	—
13	—	19·50	12·82	4·90	— 0·24	— 3·32	—
20	26·74	19·50	12·80	4·84	— 0·27	— 3·36	— 7·94
30	26·74	19·48	12·77	4·82	— 0·31	— 3·37	— 7·94
60	26·74	19·44	12·76	4·81	— 0·33	— 3·39	— 7·94
Δ_{8-13}	—	0·12	0·17	0·28	0·39	— 0·48	—
Δ_{13-60}	—	0·06	0·06	0·09	0·09	0·07	—

Diese Tabelle bezieht sich somit auf die Inversion einer 20 %igen Rohrzuckerlösung (bei 50°) mittels 0·5-norm. Essigsäure. In der ersten horizontalen Reihe findet man die Inversionszeiten in Minuten; in der ersten Kolumne die Zeiten (in Minuten), während welcher die Polarisationsmessungen (bei 25°) ausgeführt wurden. In der achten Kolumne sind unter dem Kopfe ∞′ die Drehungswinkel nach vollständiger Inversion aufgeführt.

Die Werte Δ_{8-13} bzw. Δ_{13-60} geben die Differenz der Drehungswinkel des Gemisches, welches 8′, 13′ bzw. 60′ im Polarisationsrohr verblieben war. Während die Werte Δ_{8-13} von links nach rechts wachsen, bleiben die für Δ_{13-60} annähernd konstant und sind ausserdem viel kleiner. Diese letztgenannten Differenzen geben das Fortschreiten der Inversion im Polarisationsrohre an. Die Unterschiede, die zwischen den

Zeiten 8′ und 13′ auftreten, sind dagegen einer anderen Ursache zuzuschreiben. Um festzustellen, ob die Multirotation die Ursache war, war noch ein Versuch nach anderer Richtung anzustellen.

Wie nämlich oben bemerkt wurde, kühlten wir die zu untersuchende Lösung von 50° (Temperatur der Inversion) auf etwa 25° (Temperatur des Polarimeterrohres) ab. Nun war es nicht von vornherein sicher, ob bei dem befolgten Verfahren die Temperatur von 25·0° bereits erreicht war, wenn die ersten Ablesungen gemacht wurden. Infolgedessen lag die Möglichkeit vor, dass die beobachteten Differenzen (Δ_{8-13}) durch Temperaturänderungen erzeugt waren, da die Mischung einige Zeit braucht um auf 25·0° abzukühlen. Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt: Wir mischten eine 40°/₀ige Rohrzuckerlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und brachten das Gemisch in dem Thermostaten auf 50°. Sodann entnahmen wir dieser Lösung dieselbe Menge, die in den beschriebenen Versuchen benutzt wurde, und gaben dieselbe in ein Kölbchen, welches in Eis gekühlt war. Sobald die Temperatur auf etwa 25° gefallen war, brachten wir die Lösung in das Polarimeterrohr und machten jede Minute eine Ablesung.

Dieser Versuch bezog sich somit auf eine Lösung, die Multirotation nicht aufweist. So wurde gefunden:

(Anfangsdrehung 26·73°.)

Nach	1	Minute	26·73°
„	2	Minuten	26·74
„	3	„	26·72
„	4	„	26·74
„	8	„	26·75
„	10	„	26·74
„	12	„	26·73

Die Drehung blieb somit während 12 Minuten konstant. Hieraus ergibt sich, dass die Lösung bereits bei der ersten Ablesung die richtige Temperatur (25·0°) erreicht hat. Die Differenzen Δ_{8-13} (vgl. Tabelle 9) rühren demnach nicht von Temperaturänderungen, sondern von der Multirotation des Invertzuckers her.

Es fragt sich nun, inwiefern diese Erscheinung einen merklichen Einfluss auf die Inversionskonstante ausübt. Die Tabellen 10 und 11, welche mittels der in Tabelle 9 gegebenen Daten berechnet sind, geben darüber Aufschluss:

Tabelle 10.

Einfluss der Multirotation nicht in Rechnung gezogen.

t	α_t	$k.10^7$
0	26·74°	—
345′	19·62	2893
744	12·99	2948
1441	5·18	2930
2164	0·15	2921
2906	— 2·84	2865
∞	— 7·94	—
	Mittel $k.10^6$ =	291

Tabelle 11.

Einfluss der Multirotation in Rechnung gezogen.

t	α_t	$k.10^7$
0	26·74°	—
345′	19·51	2953
744	12·82	2995
1441	4·90	2995
2164	— 0·24	3020
2906	— 3·32	3013
∞	— 7·94	—
	Mittel $k.10^6$ =	300

Es liegt somit ein Unterschied von etwa 3 % vor. Da sich nun aus Tabelle 9 ergibt, dass, falls man vor dem Polarisieren etwa zehn Minuten wartet, die Multirotation verschwunden ist, und da die Inversionsgeschwindigkeit bei 25° so gering ist, dass sie während jener Zeit praktisch keine Änderung der Drehung bedingt, so ergibt sich, dass man jegliche Fehler vermeidet, wenn man den Drehungswinkel der Lösungen erst nach 10 Minuten ermittelt.

12. Wir können nunmehr untersuchen, ob der oben (S. 441) besprochene Einfluss der Essigsäure auf die Drehung in Rechnung zu ziehen ist. Wir fanden (Tabelle 8), dass bei 25° die Drehung einer 40 %igen Invertzuckerlösung, welche mit ihrem eigenen Volumen normaler Essigsäure gemischt wurde, — 7·25° ist, während die Drehung — 7·44° beträgt, falls man die Säurelösung durch ein gleiches Volumen an Wasser ersetzt. Wollen wir somit die in Tabelle 11 erhaltenen Werte für den Einfluss der Säure korrigieren, so ist α_∞ um (7·44 — 7·25 = 0·19) herabzusetzen, somit $\alpha_\infty = -7{\cdot}75^0$. Soll α_{2906} korrigiert werden, so müssen wir zunächst wissen, wieviel Prozente des ursprünglich vorhandenen Rohrzuckers sich in Invertzucker umgewandelt haben. Eine einfache Berechnung liefert den Wert 86·7 % (gebildeter Invertzucker). Die anzubringende Korrektion ist somit $\frac{86{\cdot}7 \times 0{\cdot}19}{100} = 0{\cdot}17$, und α_{2906} erhält den Wert — 3·15°. Indem man dieses Verfahren auf die anderen Werte von α (Tabelle 11) anwendet, entsteht Tabelle 12 (vgl. S. 446).

Die Werte für $k.10^6$ der Tabelle 11 und 12 weisen eine Differenz von 0·7 % auf. Wir haben auf Grund dieses Ergebnisses bei unseren definitiven Inversionsversuchen eine Korrektion für den Einfluss der benutzten (0·5 - norm.) Essigsäure nicht anbringen zu müssen geglaubt.

Tabelle 12.

t	α_t	$k \cdot 10^7$
0	26·74°	—
345′	19·44	2994
744	12·74	3040
1441	4·78	3052
2164	— 0·09	3019
2906	— 3·15	3011
∞	— 7·75	—
	Mittel $k \cdot 10^6$ =	302

4. Bestimmung der Inversionskonstanten unter Druck.

13. Nach diesen Vorstudien haben wir uns den Bestimmungen der Inversionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken zugewandt. Im grossen und ganzen benutzten wir dabei das Verfahren (und die Apparate), das seinerzeit von Ernst Cohen und de Boer beim Studium der Inversionsgeschwindigkeit mittels HCl bei hohem Druck verwendet wurde[1]). Es genügt deshalb, nur diejenigen Verbesserungen zu erwähnen, die die Methode seitdem erfahren hat, sowie diejenigen Änderungen, die das Arbeiten bei erhöhter Temperatur (45°, 35°) erforderte.

a) Die Temperaturregulierung.

14. Da der Temperaturkoeffizient der Inversionsgeschwindigkeit nach Spohr[2]) und Stern[3]) ein sehr grosser ist, war auf eine genaue Temperaturregulierung besondere Sorgfalt zu verwenden. Eine Änderung der Temperatur von 0·02° bedingt bereits eine solche von 1% der Inversionskonstante.

Wir bauten deshalb unseren Thermostaten in eine hölzerne Kiste ein (75 cm hoch, 63 cm breit, 74 cm tief) und füllten den freibleibenden Zwischenraum mit Baumwolle aus. Die Kiste war von oben mit einem doppelwandigen Holzdeckel verschlossen, dessen innerer Raum ebenfalls mit Baumwolle ausgefüllt wurde. Durch entsprechende Öffnungen, die mittels Kork verschlossen wurden, liessen sich ein Rührer, ein Thermoregulator sowie mehrere Beckmannsche Thermometer in den Thermostaten einführen. Der elektrische Regulator, der den (elektrischen) Heizstrom ein- (bzw. aus-) schaltete, wurde bereits früher[4]) eingehend beschrieben. Sämtliche Thermometer waren mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin beglaubigten Instrumente

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 32 (1885); **33**, 265 (1886).

[3]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 299 (1911).

verglichen worden. Die ganze Vorrichtung arbeitete ununterbrochen so vorzüglich, dass die Schwankungen der Versuchstemperaturen kaum einige Tausendstel eines Grades erreichten.

b) Die Druckregulierung.

15. Wir benutzten den früher[1]) beschriebenen Druckautomaten, der sich auch jetzt wieder vorzüglich bewährte.

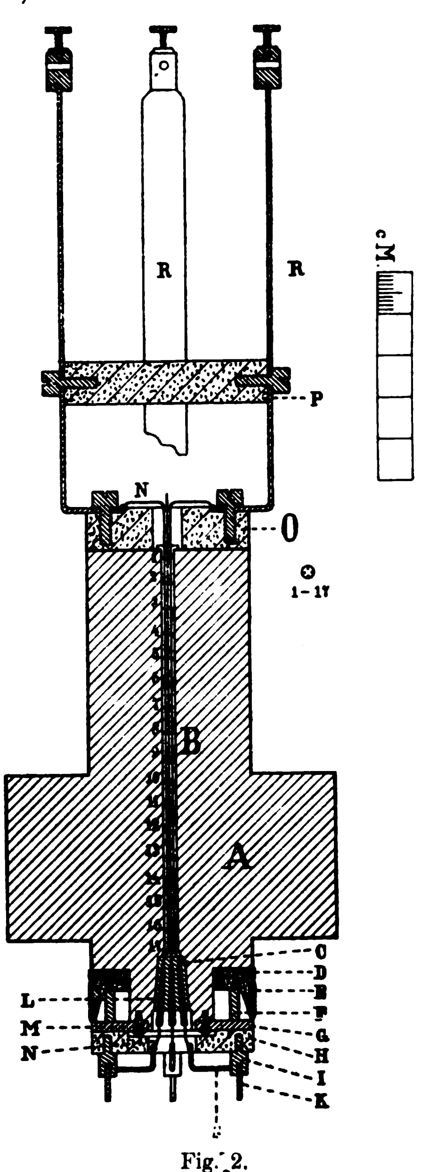


Fig. 2.

Da wir von mehreren Seiten um eine genauere Beschreibung des Verschlusses der Kompressionsbombe (K. B.) gebeten wurden, so soll dieselbe an Hand der Fig. 2 hier gegeben werden.

Es sind darin auch die elektrischen Zuleitungen gezeichnet, die dazu dienen sollen, die in der K. B. befindlichen Apparate mit den Messvorrichtungen in Verbindung zu bringen, wie dies bei speziellen Untersuchungen (vgl. auch unten) häufig der Fall ist. Es sind nur drei Leitungsdrähte von den vier vorhandenen in der Figur angegeben.

Es ist ferner: *A* der Stahlkörper des Verschlusses, *B* ein Kanal von 3 mm Durchmesser, in dem die isolierten Leitungen liegen, *C* ein Konus aus Hartgummi[2]). *D* ist eine Lederscheibe, *E* eine Leder-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 32 (1913).

[2]) Dieser Konus ist ein wenig grösser zu wählen als die Öffnung, in die er passen soll. Die vier konischen Messingstifte *L* werden in den Konus getrieben, nachdem man die dünnen Kupferdrähte *N* angelötet hat. Bevor man diese Drähte weiter an die betreffenden Stellen anlötet, bringt man die K. B. auf den Höchstdruck. Der Konus *C* wird nun

manschette, die durch den Druck des Öles an die Wandung der K. B. gedrückt wird, *F* ein Eisenring; *G* eine Eisenscheibe, die mittels dreier kleiner Schrauben *M* auf den Stahlkörper aufgeschraubt ist, um *D*, *E* und *F* an ihrer Stelle zu halten. *H* ist eine Hartgummischeibe, die an *G* mittels zweier Schrauben befestigt ist. *I* stellen vier Messingkörper dar, die in *H* eingeschraubt sind. An diese werden die Stifte *K* und *S* gelötet, die den elektrischen Strom zuleiten.

L sind vier Messingstifte, die konisch gearbeitet und in das konische Hartgummistück *C* getrieben sind.

N, vier dünne Kupferdrähte, sind an die Messingstifte *L* gelötet.

1—17 sind kleine Hartgummizylinder, die je vier Löcher haben. Die Zylinder füllen den Raum *B* aus. Durch jedes Loch geht eine Drahtleitung. Die Zylinder 1—17 isolieren somit die Drähte voneinander, sowie von der Wand des Kanals *B*.

Die Hartgummischeibe *O* ist mittels zweier Schrauben auf *A* geschraubt. Die Hartgummischeibe *P* dient als Verstärkung und beugt dem Verbiegen der Kupferschienen *R* vor. An jede derselben ist einer der Zuleitungsdrähte gelötet. Jede Schiene ist für sich auf *O* festgeschraubt.

Abweichend von den früher (Piezochemische Studien X) benutzten Apparaten war das Bourdonsche Federmanometer (bis 2500 Atm.), dessen Einrichtung aus Fig. 3 zu ersehen ist. Da die Teilung der Skala eine ziemlich grobe war, und Druckänderungen von 1 Atm. sich noch bequem beobachten liessen, ersetzten wir die Skala durch eine solche, welche wir uns auf photographischem Wege nach einer Zeichnung hergestellt hatten. Auf den Zeiger wurde eine spitze Nadel gelötet, so dass sich nunmehr Druckänderungen von 1 Atm. ablesen liessen.

Zur bequemen Herstellung des elektrischen Kontaktes, der den Elektromotor ein- (bzw. aus)-schaltete, brachten wir die folgende Vorrichtung an: Die Alhidade *C* trägt an ihrem Ende einen scharf zugespitzten Bleistift *a*, während auf dem Zeiger *B* ein kleiner Eisenblock *b* gelötet war, der ein aufgelötetes Platinblech trägt.

Auf dem Glase des Manometergehäuses befindet sich ein Zahnrad *D*, das sich mittels eines Wurmes *G* drehen lässt. Man erreicht dies, indem man den Schraubenknopf *E* dreht. Das Rad *D* sitzt auf einer Achse, die das Glas des Gehäuses durchsetzt; auf dieser Achse befindet sich der Zeiger *C*. Da letzterer von den übrigen Teilen des Manometers isoliert sein muss, war das Rad *D* mittels eines Hartgummiringes *K*

---

durch den Druck in die Öffnung des Stahlkörpers *A* gepresst. Lötet man die betreffenden Drähte an, bevor man den Konus zum ersten Male dem Druck unterwirft, so reissen sie ab!

von der Achse isoliert. Diese Achse stand mit einem Kupferdraht *H* in Verbindung (der seinerseits wieder mit der Alhidade *C* in Kontakt steht), der einen elektrischen Strom zuführen kann; der zweite Zuleitungsdraht *L* war an das Manometergehäuse angelötet und stand infolgedessen mit dem Zeiger *B* in Verbindung. Soll nunmehr ein bestimmter Druck konstant gehalten werden, so öffnet man das Manometergehäuse und bringt den Apparat mittels der Presspumpe auf einen Druck, der um einige Atmosphären niedriger ist als der gewünschte. Sodann wird das Gehäuse geschlossen, und die Schraube *F* gelöst. Dadurch ist es möglich geworden, die Achse *G* soweit von dem Zahnrad *D* zu entfernen, dass man dasselbe mit der Hand drehen kann. Man dreht nunmehr *D* solange, bis die Spitze *a* mit *b* in Berührung kommt. Sodann drückt man die Achse *G* wieder an das Rad *D* und zieht *F* an. Indem man nunmehr *E* dreht, wird *D* und damit *C* solange fortbewegt, bis der Zeiger den gewünschten Druck anzeigt. Sodann schaltet man den Stromlauf, von welchem *B* und *C* einen Teil bilden, ein: infolgedessen läuft der Elektromotor an und erhöht den Druck im Apparate bis der erwünschte, von dem Zeiger *B* angegebene Druck erreicht ist.

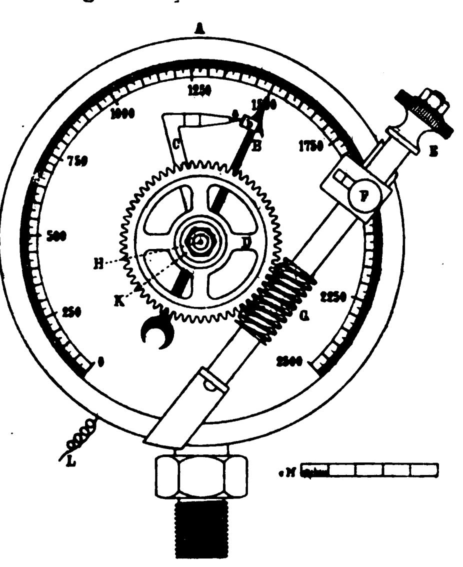


Fig. 3.

Das Bourdonsche Manometer wurde mehrmals mittels der Druckwage[1]) kontrolliert. Tabelle 13 enthält die diesbezüglichen Ergebnisse.

Tabelle 13.

Reelle Druckwerte der Druckwage in Atm.	Druckangaben des Manometers Nr. 27					
	21. Mai 1913	5. Juli 1913	12. Nov. 1913	17. Febr. 1914	3. April 1914	18. April 1914
1500	1460	1460	1461	1459	1461	—
1250	—	1212	1211	1209	—	—
1000	959	962	961	961	961	962
750	—	711	711	709	—	710
500	463	465	464	463	464	463
250	—	214	214	214	—	214

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 1 (1910).

c) Bestimmung der Vorkühlungstemperaturen.

16. Wie bereits von Ernst Cohen und de Boer[1]) auseinandergesetzt wurde, erfährt die Versuchslösung bei der Kompression eine so starke Temperaturerhöhung, dass man dieselbe mehrere Grade unterhalb der eigentlichen Versuchstemperatur abkühlen muss, damit sie nach der Kompression die Versuchstemperatur besitzt. Um nun die Temperaturen zu ermitteln, auf die die Lösung bei den verschiedenen Drucken abzukühlen war, benutzten wir zunächst ein elektrisches Platinwiderstandsthermometer, das in die K. B. eingeführt wurde und welches die Temperatur des Öls nach der Kompression zu messen gestattete. Auch jetzt[1]) waren unsere Erfahrungen über die Konstanz solcher Thermometer bei hohem Druck sehr ungünstige. Wir verwendeten deshalb ein elektrolytisches Thermometer, das aus mehreren Gründen hier den Vorzug verdient. Dasselbe ist in Fig. 4 abgebildet. *A* ist ein Gefäss aus Jenaglas, das die bei *B* eingeschliffene Tauchelektrode *C* enthält. Der Hohlraum *B* wird von einem Pfropfen aus Hartgummi *F* eingenommen, der mittels eines Kittes (Blei-Glyzerin) eingekittet ist. Damit der später anzuwendende Druck sich in das Innere der Elektrode fortpflanzen kann, ist in *F* ein Kanal *G* gebohrt. 1 und 2 sind zwei kleine Platinbleche, die als Elektroden fungieren. Dieselben sind 0·1 mm stark und 5 mm breit. Die Distanz beträgt 7 mm. An diese Bleche sind Platindrähte geschweisst (0·3 mm stark), die die Wand des Rohres *C* durchsetzen und in die Quecksilbernäpfchen *HH* reichen. Zu diesen Näpfchen führen zwei dünne Kupferdrähte, die an die Polschrauben *K* des Deckels

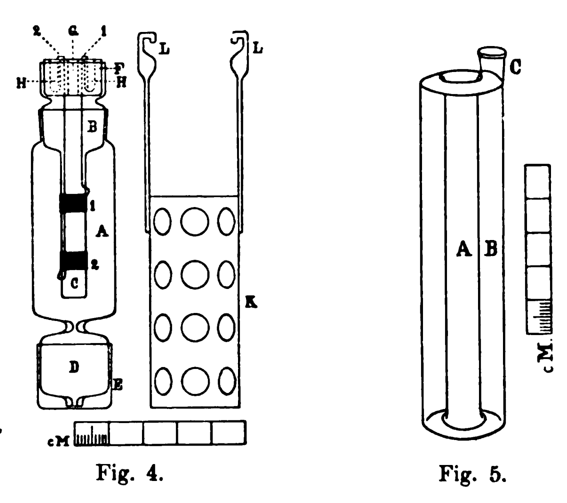


Fig. 4. Fig. 5.

[1]) Vgl. Ernst Cohen u. de Boer, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

der K. B. (Fig. 2) gelötet werden. In dieser Weise lässt sich die Tauchelektrode in einen Stromlauf, der sich ausserhalb des Apparates befindet, einschalten. Das Gefäss *D* steht mit *A* mittels einer kurzen Kapillare in Verbindung. *A* fasst 23 ccm, *D* dagegen nur 4 ccm. Ein kleines Glasschälchen *E*, das *B* umgibt, wird mit Quecksilber gefüllt; wird der Apparat in der K. B. dem Drucke ausgesetzt, so steigt das Quecksilber aus *E* in *D*. In dieser Weise kann das Quecksilber nicht nach *A* gelangen, was eine Änderung der Kapazität zur Folge haben würde.

Durch Vorversuche überzeugten wir uns, dass die Kapazität der Tauchelektrode tatsächlich unabhängig ist von dem Stand des Quecksilbers in *D*.

Handelt es sich darum, den kleinen Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, so taucht man ihn in dieselbe ein. Sobald *D* und ein Teil von *A* gefüllt sind, entfernt man ihn schnell aus der Lösung, verschliesst die untere Öffnung von *D* mit dem Finger, füllt *A* von oben her ganz mit der Flüssigkeit und bringt den Stopfen *B* an seine Stelle.

Die Tauchelektrode wurde sodann in ein durchlochtes Eisenblechkörbchen *K* eingesetzt[1]), während dieses mittels der Bügel *LL* an den Deckel der K. B. aufgehängt wurde.

Die Dimensionen des Apparates *AD* waren so gewählt, dass derselbe nach dem Füllen dieselbe Wärmekapazität hatte, wie die später bei den definitiven Versuchen zu verwendenden Inversionsgefässe (Fig. 5). Deshalb verwendeten wir als Elektrolyten in dem Widerstandsthermometer eine solche Lösung, die angenähert dieselbe Wärmekapazität hatte wie die später zu invertierende Lösung. Es kam eine Lösung zur Verwendung, die pro 100 ccm 20 g Rohrzucker, aufgelöst in einer $^1/_{64}$-norm. KCl-Lösung enthielt. In dieser Weise gelang es die Verhältnisse bei der Bestimmung der Vorkühlungstemperaturen (vgl. § 17) so zu gestalten, wie dieselben bei den definitiven Druckversuchen sein würden.

Um ein möglichst schnelles Auswechseln der Temperatur zu erzielen, stellten wir in den Hohlraum der K. B. einen mit Quecksilber gefüllten Stahlzylinder[2]), der das Widerstandsthermometer aufnahm. Bei höheren Temperaturen wurde in der K. B. Vaselin statt Öl benutzt. Hierdurch wurde eine vortreffliche Druckkonstanz erzielt.

---

[1]) Es empfiehlt sich, die Elektrode mit einer dünnen Schnur an das Körbchen festzubinden.

[2]) Vgl. auch Piezochemische Studien X. Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

17. Zur Ermittlung der Vorkühlungstemperaturen verfuhren wir nunmehr folgenderweise: Zunächst bestimmten wir den Widerstand der *KCl* ($^1/_{64}$-norm.) Zuckerlösung bei 45° und 1 Atm. Druck. Derselbe ergab sich zu 342·7 Ω. Sodann wurde der Druck auf 1500 Atm. erhöht. Infolge der Kompression steigt die Temperatur, der Widerstand nimmt ab, steigt sodann (infolge des Abfliessens der Kompressionswärme) und wird schliesslich konstant. Der Endwert, der nach 30 Min. erreicht wurde, war 329·3 Ω. Um festzustellen, ob dieser Widerstand sich mit der Zeit änderte, liessen wir das elektrolytische Thermometer bei 45·0° während 24 Stunden bei 1500 Atm. stehen: der Widerstand war 329·3 Ω geblieben. Nachdem der Druck abgelassen war, war der Widerstand wieder auf 342·7 Ω gestiegen. Diese Manipulationen wurden mehrmals wiederholt: stets wurden dieselben Werte bei den betreffenden Drucken gefunden.

Nunmehr kühlten wir das Widerstandsthermometer auf 35·0° ab, indem wir es während 30 Min. in einem Thermostaten hielten. Dann wurde es möglichst schnell in die K. B. gebracht. So schnell wie möglich brachten wir den Druck auf 1500 Atm. Jede Minute wurde der Widerstand gemessen. Nach 8 Minuten war derselbe 329·3 Ω geworden und blieb fernerhin konstant. Wir ermittelten nun eine solche Vorkühlungstemperatur, dass der Widerstand in der kürzesten Zeit, nachdem Druck auf 1500 Atm. gebracht war, seinen konstanten Wert 329·3 Ω erreichte. Nach einigen Vorversuchen fanden wir[1]) 35·1°. Bereits $4^1/_2$ Minuten nach dem Überführen des Thermometers aus dem auf diese Temperatur erwärmten Thermostaten war der Widerstand konstant geworden. Unsere Versuchslösung war somit später auf 35·1° abzukühlen, damit dieselbe bei 45·0° und 1500 Atm. Druck in der kürzesten Zeit die Versuchstemperatur (45·0°) erreichte. In derselben Weise bei anderen Drucken und Temperaturen verfahrend, fanden wir die in Tabelle 14 verzeichneten Werte.

Tabelle 14.

Druck in Atm.	Versuchstemp. 45·0° Temp. der Lösung	Versuchstemp. 35·0° Temp. der Lösung	Versuchstemp. 25·0° Temp. der Lösung
250	46·2	—	—
500	44·1	34·0	23·9
750	41·9	—	—
1000	39·7	28·3	17·3
1250	37·4	—	—
1500	35·1	22·2	12·4

[1]) Dabei ist die Tatsache in Rechnung gezogen, dass die Flüssigkeit sich während des Transportes von dem Thermostaten nach der K. B. etwas abkühlte.

5. Die definitiven Versuche.

18. Wir können nunmehr zur Erörterung der definitiven Versuche übergehen und beschreiben den Gang derselben bei 1500 Atm. etwas ausführlicher. Wir können uns dann später kurz fassen.

a) Gang der Versuche bei 45·0° und 1500 Atm.

19. Die Pipette *K* (Fig. 6) wurde mit einer 40 %igen Rohrzuckerlösung gefüllt (40 g Zucker pro 100 ccm); die Pipette *L* enthielt 0·997-norm. Essigsäure. Die Instrumente waren aufeinander geeicht, so dass stets gleiche Volumina ausflossen. Mittels der elektrisch rotierten Zentri-

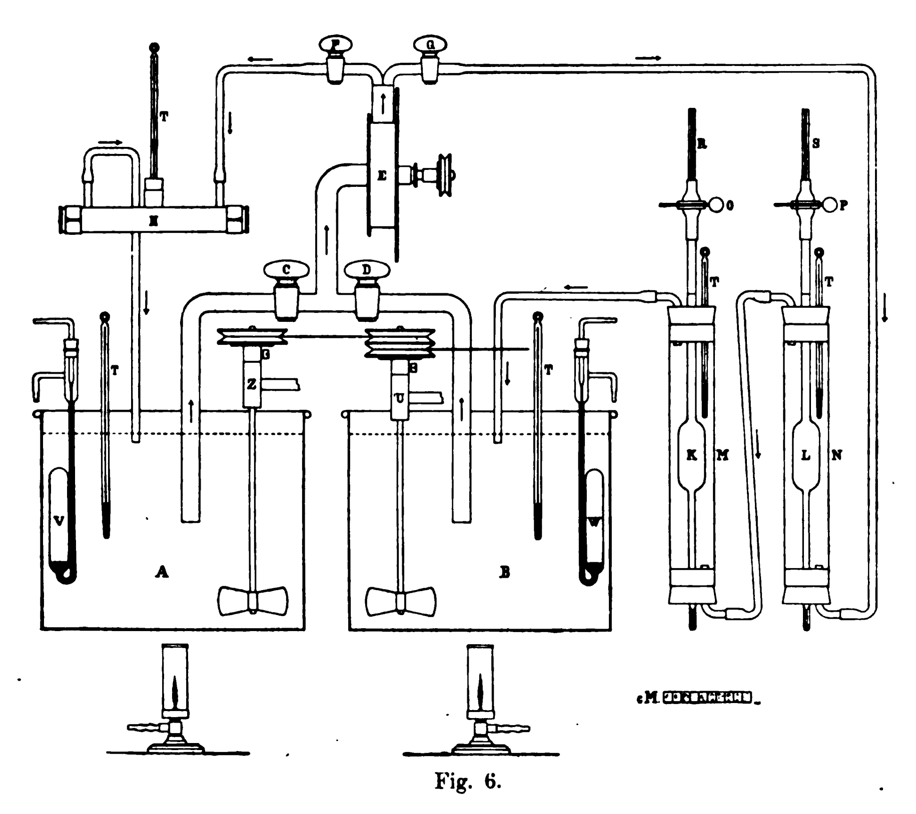


Fig. 6.

fugalpumpe *E* wurde Wasser aus dem Thermostaten *B*, der auf 35·6° gehalten wurde, durch die Glasmäntel *M* und *N* gepumpt. Es kehrte sodann nach *B* zurück. (Die Hähne *D* und *G* sind geöffnet, *C* und *F* geschlossen.) Die Thermometer *T* und *T* zeigten nach einiger Zeit 35·1° an.

Das zur Inversion unter Druck benutzte Gefäss *ABC* (Fig. 5) wurde

bereits früher[1]) beschrieben. Es wurde in einem Eisenkörbchen in dem Thermostaten *B* aufgehängt. Da stets neben dem Versuch unter Druck ein solcher bei 1 Atm. ausgeführt wurde, stellten wir neben *B* ein zweites Inversionsgefäss, das also auf Zimmertemperatur verblieb. Ferner wurde in dem Thermostaten *B* ein Kölbchen aus Jenaglas aufgehängt, das 150 ccm fasste; es war mit einem Gummipfropfen verschlossen.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches stellt man dieses Kölbchen unter die gefüllte Pipette *K*, sodann unter *L*, welche gleichfalls gefüllt ist, und notiert die Zeit, wenn *L* zur Hälfte entleert ist (Zeitpunkt *A*). Man schüttelt das Kölbchen kräftig und gibt einen Teil der Flüssigkeit in das Reaktionsgefäss (Fig. 5), das sich bei Zimmertemperatur befindet, einen anderen in das Gefäss in *B*. Letzteres wurde nunmehr schnell aus dem Thermostaten entfernt und an den Deckel der K. B. aufgehängt. Man bringt den Deckel an seine Stelle und erhöht den Druck auf 1500 Atm., schaltet den Elektromotor ein und überlässt das Ganze sich selbst. Sodann wurde das zweite Reaktionsgefäss in das Öl des Versuchsthermostaten getaucht und die Zeit notiert (Zeitpunkt *B*). Dieses Gefäss war mit einem Bleiklotz beschwert.

Man legt nunmehr den Deckel auf den Thermostaten, in dem sich die K. B. befindet, und bringt das Beckmannsche Thermometer, das den Deckel durchsetzt, an seinen Platz.

Die Differenz zwischen den Zeitpunkten *A* und *B* betrug niemals mehr als 7 Minuten. Als Anfang der Inversion wurde das Mittel jener Zeiten genommen.

Nachdem die Inversion während eines gewissen Zeitraumes stattgefunden hatte, wurde der Druck schnell abgelassen; man entfernt das Reaktionsgefäss aus der K. B., saugt mittels einer Pipette das Reaktionsgemisch aus dem Gefäss und lässt es in ein Kölbchen laufen, das in Eis steht. Dadurch wird die Reaktion praktisch zum Stillstand gebracht. Ist die Pipette entleert, so notiert man diesen Zeitpunkt (*C*). In gleicher Weise wird das Reaktionsgemisch, welches bei 1 Atm. Druck invertiert wurde, behandelt (Zeit *D*). Das Mittel zwischen den Zeitpunkten *C* und *D* wird als Ende der Inversion betrachtet. Die Differenz betrug höchstens 3 Minuten.

Eine halbe Stunde vor der Beendigung des Versuchs wurde die Zentrifugalpumpe *E* (Fig. 6) in Gang gesetzt (Hahn *C* und *F* offen, *D* und *G* geschlossen!), so dass Wasser von 25° aus dem Thermostaten *A* (das Wasser hatte dort die Temperatur 25·1°) durch den Mantel *H* des Polarisationsrohres gepumpt wurde. Man gab das Reaktionsgemisch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

in das Polarimeterrohr, wartete 10 Minuten (vgl. S. 445) und ermittelte sodann in 4 bis 5 Einstellungen, die höchstens 3 bis 4 Hundertstel Grad unter sich differierten, den Drehungswinkel der ersten Lösung.

Sodann führte man dieselben Manipulationen mit der zweiten Lösung aus.

Die Inversionskonstante wurde in bekannter Weise mittels der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}$$

berechnet. Die benutzte Uhr war kontrolliert worden.

20. Die Anfangsdrehung α_0 wurde folgenderweise bestimmt. Mittels der beschriebenen Pipetten stellten wir uns bei 35·1° eine neue Menge des Reaktionsgemisches her. Das Kölbchen, in dem die Mischung stattgefunden hatte, wurde dann in Eis gesetzt, unter fortwährendem Schütteln. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 25° gesunken war, wurde die Lösung polarisiert.

21. Auch α_∞ ermittelten wir auf experimentellem Wege. Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgemisch, das zur Feststellung der Anfangsdrehung benutzt war, in einem Kölbchen bei 65° völlig invertiert. Durch Wiederholung der Bestimmungen nach mehreren Tagen überzeugten wir uns, dass tatsächlich der Endwert erreicht war. Durch Zusatz von Thymol wurde einer Bakterienbildung vorgebeugt.

In dieser Weise führten wir bei 45·0° und 1500 Atm. Inversionsversuche aus, deren Dauer 8, 12, 20 bzw. 30 Stunden war. Anfangs- und Enddrehung wurden in jedem Versuch aufs neue bestimmt. Auch der Nullpunkt des Polarimeters wurde häufig kontrolliert.

Bemerkt sei noch, dass die Essigsäurelösung ein für allemal dargestellt war, so dass dieselbe Lösung bei allen Versuchen zur Verwendung kam. Durch Kontrollversuche stellten wir fest, dass die Konzentration der Lösung während der Zeit, die die ganze Untersuchung in Anspruch nahm, unverändert geblieben war.

b) Berechnung der Versuche.

22. Armstrong und Cadwell[1]) glaubten auf Grund ihrer Versuche über die Inversion des Rohrzuckers schliessen zu müssen, dass diese Reaktion sich nicht nach dem Gesetz der Massenwirkung vollzieht. Rosanoff[2]) hat indes nachgewiesen, dass die von Armstrong und Cadwell konstatierten Abweichungen ihren Grund finden in einer

[1]) Proc. Roy. Soc. London 74, 195 (1904).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1911 (1911).



fehlerhaften Bestimmung der Anfangsdrehung der untersuchten Lösungen.

Es ergibt sich nämlich aus der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty},$$

dass:
$$\frac{dk}{d\alpha_0} = \frac{1}{t(\alpha_0 + \alpha_\infty)} = \frac{1}{t} \times \text{Konstanz},$$

da bei einer geringen Änderung von α_0 der Wert von $\alpha_0 + \alpha_\infty$ praktisch konstant bleibt.

Rosanoff bemerkt hierzu, dass: „the effect of an error in the initial reading α_0 upon the value of the velocity constant k is inversely proportional to the time elapsed since the beginning of the reaction. This means that even a slight error in the value of α_0 assumed in computing k is liable to lead to grossly erroneous values of k for the earliest stages of the reaction (especially in dilute solutions, where $\alpha_0 + \alpha_\infty$ is small). The error rapidly decreases and becomes inappreciable for the more advanced stages of the reaction. A far more reliable value of α_0 than can be obtained by direct observation may be calculated as follows."

Er gibt dann zwei Methoden, nach welchen sich α_0 ermitteln lässt. Die zweite geht darauf hinaus, dass in möglichst grossem Maßstabe eine Kurve gezeichnet wird, die $l.(\alpha_t + \alpha_\infty)$ und t als Koordinaten hat. Indem man $t = 0$ setzt, lässt sich der Wert von $l(\alpha_0 + \alpha_\infty)$ aus der Kurve ablesen, und damit ist dann α_0 bekannt.

Obwohl sich nun bei unseren Versuchen die Anfangsdrehung des Reaktionsgemisches sehr bequem ermitteln liess, da die Reaktion äusserst langsam vor sich geht, so haben wir auch das von Rosanoff angegebene Verfahren benutzt, welches dasselbe Resultat ergab.

Die Enddrehung wurde sowohl experimentell wie rechnerisch bestimmt. Der Versuch lieferte $\alpha_\infty = -7.94^0$. Die Berechnung lässt sich folgenderweise ausführen[1]): Man berechnet zunächst die spezifische Drehung der Zuckerlösung bei 20^0 mittels der Gleichung:

$$[\alpha]_D^{20} = -(19.657 + 0.03611c).$$

Hierin ist c die Anzahl Gramme Invertzucker pro 100 ccm Lösung. Man findet c durch Multiplikation der benutzten Menge Rohrzucker (pro 100 ccm) mit $\frac{360}{342} = \frac{20}{19}$. Obige Formel zieht somit die Änderung

---

[1]) Gubbe, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2207 (1885).

der spezifischen Drehung mit der Konzentration in Rechnung. Den Temperatureinfluss beschreibt die folgende Gleichung:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0{\cdot}3041\,(t - 20) + 0{\cdot}00165\,(t - 20)^2.$$

t ist hierin die Temperatur, bei der der Drehungswinkel der Lösung ermittelt wird.

$[\alpha]_D^t$ lässt sich ferner noch korrigieren für den Einfluss der Säure auf die Drehung; nach den auf S. 442 mitgeteilten Ergebnissen können wir hier diese Korrektion vernachlässigen. Zur Berechnung der Enddrehung benutzen wir schliesslich die Gleichung:

$$\alpha_\infty = \frac{[\alpha]_D^t \cdot l \cdot c}{100}.$$

Hierin bedeutet l die Länge des Polarimeterrohres in dm und c die Anzahl Gramme Invertzucker pro 100 ccm Lösung. In unseren Versuchen ist $c = 20 \cdot \frac{20}{19}$, $t = 25$ und $d = 2$.

Man findet: $$\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0,$$

also in völliger Übereinstimmung mit dem direkt ermittelten Werte.

Stern[1]) (vgl. S. 435) benutzte die Gleichung:

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\,t)\,x \,.\, l.$$

Hierin ist t die Temperatur des Polarimeterrohres, x die Anzahl Gramme Rohrzucker pro 100 ccm Lösung, l die Länge des Rohres in dm. Diese Gleichung liefert den nicht unerheblich abweichenden Wert:

$$\alpha_\infty = -8{\cdot}37^0.$$

6. Die Versuchsergebnisse.

A. Die Inversion bei 45·0°.

23. Die nachfolgenden Tabellen dürften nach der oben gegebenen Beschreibung des Ganges der Versuche ohne weiteres verständlich sein.

Tabelle 15.

Mischtemperatur 35·1°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50^0$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1500 Atm. α_t	$k_p \cdot 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \cdot 10^7$
1	501	20·22°	1745	20·86°	1551
2	746	17·60	1741	18·42	1557
3	1191	13·40	1745	14·42	1575
4	1686	9·38	1770	10·80	1567

[1]) Wied. Ann. 59, 654 (1896).

Bei allen Temperaturen und Drucken enthielt das ursprüngliche Reaktionsgemisch nach seiner Darstellung bei 1 Atm. 20 g Rohrzucker pro 100 ccm Lösung; die Essigsäure war nach dem Mischen 0·499-norm.

Tabelle 16.

Mischtemperatur 37·4°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}48°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}92°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1250 Atm. α_t	$k_p . 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 . 10^7$
13	527	19·92°	1744	20·54°	1562
14	794	17·17	1726	17·87	1576
15	1302	12·50	1740	13·47	1585

Tabelle 17.

Mischtemperatur 39·7°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}49°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1000 Atm. α_t	$k_p . 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 . 10^7$
5	466	20·70°	1716	21·23°	1545
6	734	17·82	1717	18·46	1571
7	1221	13·19	1736	14·16	1577
8	1797	8·87	1732	9·98	1578

Tabelle 18.

Mischtemperatur 41·9°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}49°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 750 Atm. α_t	$k_p . 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 . 10^7$
16	498	20·40°	1696	20·79°	1577
17	766	17·64	1684	18·18	1565
18	1148	14·11	1686	14·71	1584

Tabelle 19.

Mischtemperatur 44·1°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}52°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 500 Atm. α_t	$k_p . 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 . 10^7$
9	434	21·26°	1658	21·52°	1569
10	749	17·96	1656	18·31	1578
11	1168	14·07	1667	14·52	1591
12	1828	9·22	1656	9·73	1587

Tabelle 20.

Mischtemperatur 46·2°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}48°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}92°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 250 Atm. α_t	Inversion bei 250 Atm. $k_p \cdot 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	Inversion bei 1 Atm. $k_1 \cdot 10^7$
19	477	20·90°	1612	21·06°	1561
20	751	18·13	1608	18·27	1577
21	1207	14·15	1597	14·39	1558

24. Dass die Kompressionswärme keine Störungen hervorgerufen hat, ergibt sich aus der Tabelle 21, die das Verhältnis $\frac{k_p}{k_1}$, das bei gegebenem Druck konstant sein soll, enthält.

Tabelle 21.

1500 Atm. $k_p \cdot 10^7$	1500 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	1500 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$	1250 Atm. $k_p \cdot 10^7$	1250 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	1250 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$	1000 Atm. $k_p \cdot 10^7$	1000 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	1000 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$
1745	1551	1·12	1744	1562	1·12	1716	1545	1·11
1741	1557	1·12	1726	1576	1·10	1717	1571	1·10
1745	1575	1·11	1740	1585	1·10	1736	1577	1·10
1770	1567	1·13	—	—	—	1732	1578	1·10

750 Atm. $k_p \cdot 10^7$	750 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	750 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$	500 Atm. $k_p \cdot 10^7$	500 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	500 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$	250 Atm. $k_p \cdot 10^7$	250 Atm. $k_1 \cdot 10^7$	250 Atm. $\frac{k_p}{k_1}$
1696	1577	1·07	1658	1569	1·06	1612	1561	1·03
1684	1565	1·08	1656	1578	1·05	1608	1577	1·02
1686	1584	1·06	1667	1591	1·05	1597	1558	1·03
—	—	—	1656	1587	1·04	—	—	—

B. Die Inversion bei 35·0°.

25. Die bei dieser Temperatur ermittelten Daten sind in den Tabellen 22 bis inkl. 24 zusammengestellt.

Tabelle 22.

Mischtemperatur 22·2°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1500 Atm. Zeit in Min.	Inversion bei 1500 Atm. α_t	Inversion bei 1500 Atm. $k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	Inversion bei 1 Atm. α_t	Inversion bei 1 Atm. $k_1 \cdot 10^8$
23	1457	21·51°	4665	1433	22·09°	4152
24	2205	19·30	4619	2236	19·86	4160
22	2820	17·51	4659	2820	18·30	4182

Tabelle 23.

Mischtemperatur 28·3°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1000 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p . 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 . 10^8$
25	1418	21·74°	4556	1440	22·06°	4163
27	2258	19·22	4567	—	—	—[1])
26	2877	17·54	4549	2903	18·11	4177

Tabelle 24.

Mischtemperatur 34·0°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$, $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 500 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p . 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 . 10^8$
28	1349	22·13°	4368	1369	22·28°	4147
29	2277	19·50	4334	2299	19·65	4189
30	2831	17·97	4366	2861	18·20	4185

26. Unsere Tabelle 25 zeigt, dass auch bei diesen Versuchen das Verhältnis $\frac{k_p}{k_1}$ bei bestimmtem Druck konstant ist.

Tabelle 25.

1500 Atm.			1000 Atm.			500 Atm.		
$k_p . 10^8$	$k_1 . 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p . 10^8$	$k_1 . 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p . 10^8$	$k_1 . 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$
4665	4152	1·12	4556	4163	1·09	4368	4147	1·05
4619	4160	1·12	4567	—	—	4334	4189	1·04
4659	4188	1·11	4549	4177	1·09	4366	4185	1·04

C. Die Inversion bei 25·0°.

27. Zu diesen Versuchen sei folgendes bemerkt: Da die Inversion bei dieser Temperatur sehr langsam verläuft, wurden die Drehungswinkel erst nach 72 bzw. 120 Stunden bestimmt. Da ferner die Inversionstemperatur die gleiche ist, wie die Temperatur, bei welcher polarisiert wurde, gaben wir die Versuchslösung ohne weiteres aus dem Druckapparat in das Polarisationsrohr. Es wurde sowohl bei dem Versuch, der unter Druck verlaufen war, wie bei dem bei 1 Atm. Druck als Endpunkt der Inversion der Augenblick gewählt, in welchem die erste Ablesung im Polarimeter erfolgte.

[1]) Dieser Versuch misslang.

Tabelle 26.

Mischtemperatur 12·4°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1500 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
31	4165	22·98°	1124	4191	23·28°	1017
32	7054	20·87	1099	7080	21·26	1013

Tabelle 27.

Mischtemperatur 17·3°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1000 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
33	4167	23·07°	1093	4196	23·27°	1019
34	7073	20·80	1111	7104	21·24	1013

Tabelle 28.

Mischtemperatur 23·9°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 500 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
35	4335	23·07°	1051	4356	23·19°	1007
36	6925	21·11	1068	6948	21·29	1025

28. Die Tabelle 29 enthält die Werte von $\frac{k_p}{k_1}$, welche bei bestimmtem Drucke konstant sein sollen.

Tabelle 29.

1500 Atm.			1000 Atm.			500 Atm.		
$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$
1124	1017	1·10	1093	1019	1·07	1051	1007	1·04
1099	1013	1·09	1111	1013	1·10	1068	1025	1·04

29. Die Inversionskonstanten, die die Versuche bei 45·0, 35·0 bzw. 25·0 geliefert haben, sind in Tabelle 30 zusammengestellt:

Tabelle 30.

	Temp. 45·0° $k_p \cdot 10^6$	Temp. 35·0° $k_p \cdot 10^7$	Temp. 25·0° $k_p \cdot 10^7$
1 Atm.	157	417	102
250 „	161	—	—
500 „	166	436	106
750 „	169	—	—
1000 „	172	456	110
1250 „	174	—	—
1500 „	175	465	111

7. Die Korrektionen.

A. Bei 45·0°.

30. Wie von Ernst Cohen und de Boer[1]) bereits dargetan wurde, ist die Inversionsgeschwindigkeit unter Druck nach zwei Richtungen zu korrigieren: sowohl die Konzentration der Säure, wie die des Zuckers erfahren durch den Druck infolge der Kompressibilität des Reaktionsgemisches eine Zunahme und für diese ist eine entsprechende Korrektion anzubringen.

Die Kompressibilität einer Zucker-Essigsäurelösung lässt sich aber nicht ermitteln, da das Volumen derselben infolge der Inversion abnimmt. In unserem Falle haben wir deshalb die Kompressibilität des invertierten Reaktionsgemisches bei den betreffenden Temperaturen und Drucken ermittelt. Da es sich um geringe Korrektionen handelt, bedingt dies keinen Fehler.

31. Da wir auch jetzt das von Th. W. Richards und Stull beschriebene Verfahren benutzten, können wir auf die Abhandlung Piezochemische Studien X verweisen, wo der verwendete Apparat, sowie der Gang der Versuche ausführlich beschrieben wurde. Hier sei nur noch bemerkt, dass wir den Glasstopfen des Piezometers (Piezochemische Studien X, Fig. 6) statt mit Vaselin mit einem Gemisch von Vaselin, Paraffin und Schafsfett einfetteten, da Vaselin bei den höheren Temperaturen, um welche es sich hier handelt (45°, 35°), zu flüssig ist.

Kompressibilitätsbestimmung bei 45·0°.

Versuch mit Quecksilberfüllung.

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg*	92·7027 g
„ „ „ + „ + „	19·0299 g
Gew. *Hg*	73·6728 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 195·5 Atm.

Nach Zusatz von	0·0341 g *Hg* war dieser Druck	497 Atm.
„ „ „ weiteren	0·0315 g „ „ „ „	790·5 „
„ „ „ „	0·0220 g „ „ „ „	1001 „
„ „ „ „	0·0362 g „ „ „ „	1344·5 „
„ „ „ „	0·0208 g „ „ „ „	1553 „

Ein zweiter Versuch ergab:

Gewicht des Quecksilbers	73·6832 g.	Kontakt bei	317 Atm.
Nach Zusatz von	0·0288 g *Hg*.	„ „	553 „
„ „ „ weiteren	0·0284 g „	„ „	830 „
„ „ „ „	0·0266 g „	„ „	1087 „
„ „ „ „	0·0219 g „	„ „	1303 „
„ „ „ „	0·0179 g „	„ „	1488·5 „

[1]) Piezochem. Studien X, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

Die mittels dieser Werte konstruierten Kurven decken sich fast vollständig.

Ein erster Versuch mit Invertzucker-Essigsäurelösung ergab:

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg* + Lösung	32·0891 g
„ „ „ + „ + „ + „	26·5869 g
Gew. der Lösung	5·5022 g

Der Kontakt stellt sich ein bei 543 Atm.

Nach Zusatz von	0·2284 g *Hg* stellt sich der Kontakt ein bei	653·5 Atm.
„ „ „ weiteren	0·2759 g „ „ „ „ „ „ „	786·5 „
„ „ „ „	0·3773 g „ „ „ „ „ „ „	985 „
„ „ „ „	0·3302 g „ „ „ „ „ „ „	1161 „
„ „ „ „	0·4562 g „ „ „ „ „ „ „	1405 „

Bei Wiederholung des Versuches mit frischer Lösung fanden wir:

Gewicht der Zuckerlösung	5·3230 g.	Kontakt bei	474 Atm.
Nach Zusatz von	0·4203 g *Hg*.	„ „	682 „
„ „ „ weiteren	0·4470 g „	„ „	913 „
„ „ „ „	0·4180 g „	„ „	1142 „
„ „ „ „	0·3265 g „	„ „	1322 „
„ „ „ „	0·3206 g „	„ „	1502 „

In bekannter Weise (vgl. Piezochemische Studien X) ergeben sich hieraus für die Kompressibilitätskoeffizienten des Reaktionsgemisches die in Tabelle 31 aufgeführten Werte. Hier ist zu bemerken, dass die Dichte der Zuckerlösung $d\frac{45^0}{4^0}$ in zwei unabhängigen Versuchen (im Pyknometer von 25 ccm Inhalt) gleich 1·0751 gefunden wurde. Die Dichte des Quecksilbers ist gleich 13·485 bei 45·0° gesetzt worden, während der absolute Kompressibilitätskoeffizient des Quecksilbers zu 4.10^{-6} angenommen wurde[1]).

Tabelle 31.

Temperatur 45·0°.

Druckintervalle (Atm.)	$\beta . 10^6$
474 — 682	32·6
543 — 653·5	32·4
653·5— 786·5	32·4
682 — 913	31·3
786·5— 985	29·9
913 —1142	29·7
985 —1161	29·6
1142 —1322	29·5
1161 —1405	29·5
1322 —1502	29·1

[1]) **Bridgman**, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **47**, **377** (**1911**).

32. Die Korrektionen, die sich hieraus infolge der erhöhten Säurekonzentration bei den verschiedenen Drucken ergeben (bei 45°) sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32.

Temperatur 45·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration[1]) in Prozenten
1	0
250	— 0·8
500	— 1·6
750	— 2·3
1000	— 3·0
1250	— 3·7
1500	— 4·4

33. Um nun in gleicher Weise die Korrektion für die veränderte Zuckerkonzentration unter Druck zu ermitteln, sei in erster Linie bemerkt, dass die Inversion (auch bei 1 Atm.) in höher konzentrierten Zuckerlösungen schneller verläuft als in weniger konzentrierten[2]). Die Lösung, welche bei 1 Atm. 20 % Zucker enthält, enthält bei 1500 Atm.

$$(1500 . 0{\cdot}0000291)\,100 = 4{\cdot}4\,\%$$

Zucker mehr, d. i. 20·9 %. Um den Einfluss dieses höheren Gehaltes zu ermitteln, invertierten wir bei 45·0° und 1500 Atm. eine Lösung, die bei 1 Atm. 25 % Zucker (neben 0·997-norm. Essigsäure) enthielt. Gleichzeitig wurde eine solche Lösung bei 1 Atm. invertiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst:

Tabelle 33.

Temperatur 45·0°.

Zeit in Min.	Inversion bei 1500 Atm.				Inversion bei 1 Atm.	
	α_0	α_∞	α_t	$k_p . 10^7$	α_t	$k_1 . 10^7$
494	33·11°	— 10·02°	25·23°	1772	25·92°	1601
737	33·11	— 10·02	21·96	1761	22·79	1610
1215	33·11	— 10·02	16·13	1788	17·43	1614
1803	33·11	— 10·02	10·62	1774	11·98	1621
			Mittel	1774	Mittel	1611

Die Geschwindigkeit bei 1500 Atm. wird somit von $175 . 10^{-6}$ (vgl. Tabelle 30) auf $177 . 10^{-6}$ erhöht durch eine Zunahme des Zucker-

[1]) Hier ist somit angenommen worden, dass eine Änderung von höchstens 4·4 % in der Säurekonzentration keine nennenswerte Änderung des Dissoziationsgrades bedingt.

[2]) Vgl. Piezochemische Studien X, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

gehalts von 20 auf 25 %. Die Zunahme des Zuckergehalts von 0·9 %, welche bei 1500 Atm. eintritt (vgl. § 33), bedingt somit eine Erhöhung der Konstante um $\frac{0{\cdot}9}{5} \cdot 1{\cdot}14\,\% = 0{\cdot}2\,\%$, eine Abweichung, die ganz innerhalb der Versuchsfehler fällt. Bei den weniger hohen Drucken ist dies a fortiori der Fall. Eine Korrektion für den Einfluss der Zuckerkonzentration auf die Inversionskonstante haben wir deshalb weder bei 45°, noch bei den Versuchen bei 35 bzw. 25° angebracht.

B. Bei 35·0°.

34. Die Kompressibilitätsbestimmungen wurden ganz in derselben Weise wie bei 45° ausgeführt.

Versuch mit Quecksilberfüllung.

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg*	92·8095 g
„ „ „ + „ + „	19·0416 g
Gew. *Hg*	73·7679 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 409 Atm.

Nach Zusatz von	0·0295 g *Hg*	war dieser Druck	662 Atm.
„ „ „ weiteren	0·0279 g	„ „ „ „	920 „
„ „ „ „	0·0283 g	„ „ „ „	1186 „
„ „ „ „	0·0205 g	„ „ „ „	1385 „
„ „ „ „	0·0173 g	„ „ „ „	1590 „

Mittels dieser Werte wurde in bekannter Weise die Quecksilberkurve konstruiert.

Ein Versuch mit Invertzucker-Essigsäurelösung ergab folgendes:

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg* + Lösung	32·7862 g
„ „ „ + „ + „ + „	27·3849 g
Gew. der Lösung	5·4013 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellte, war: 296 Atm.

Nach Zusatz von	0·2670 g *Hg*	ist dieser Druck	421 Atm.
„ „ „ weiteren	0·3814 g	„ „ „ „	605 „
„ „ „ „	0·4441 g	„ „ „ „	833 „
„ „ „ „	0·4992 g	„ „ „ „	1096 „
„ „ „ „	0·4267 g	„ „ „ „	1337 „
„ „ „ „	0·3680 g	„ „ „ „	1562 „

Der Kompressibilitätskoeffizient bei 35·0°, der in Tabelle 34 verzeichnet ist, wurde wiederum mittels der Gleichung (1) (Piezochem. Studien X) berechnet. Bemerkt sei, dass die Dichte der untersuchten Lösung $d\frac{35^0}{4^0}$ in zwei unabhängigen Versuchen pyknometrisch zu 1·0772 gefunden wurde. Ferner ist $D_{Hg} = 13{\cdot}510$; $\beta_{Hg} = 0{\cdot}000004$.

Tabelle 34.

Temperatur 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
421— 605	32·8
605— 833	31·0
833—1096	30·3
1096—1337	28·5
1337—1562	26·7

Die erhaltenen Zahlenwerte in einer zweiten, unabhängigen Versuchsreihe enthält Tabelle 35.

Tabelle 35.

Temperatur 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
457— 703	32·5
703— 974	30·5
974—1222	29·9
1222—1529	26·1

Tabelle 36 enthält die Zusammenstellung der Werte aus den Tabellen 34 und 35; es zeigt sich, dass die erhaltenen Zahlen gut stimmen.

Tabelle 36.

Kompressibilitätskoeffizient bei 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
421— 605	32·8
457— 703	32·5
605— 833	31·0
703— 974	30·5
833—1096	30·3
974—1222	29·9
1096—1337	28·5
1222—1529	26·1
1337—1562	26·7

35. Mittels dieser Ergebnisse sind die in Tabelle 37 aufgeführten Korrektionen für die Konzentrationen der Säure berechnet worden.

Tabelle 37.

Temperatur 35·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration in Prozenten
500	— 1·3
1000	— 3·0
1500	— 4·9

Für die Konzentration des Zuckers wurde auch hier keine Korrektion angebracht (vgl. § 33).

C. Bei 25·0°.

36. Der Versuch mit Quecksilberfüllung ergab:

Gewicht des Quecksilbers: 73·8090 g.

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 246 Atm.

Nach	Zusatz	von		0·0185 g	*Hg*	war	dieser	Druck	408	Atm.
„	„	„	weiteren	0·0247 g	„	„	„	„	628	„
„	„	„	„	0·0368 g	„	„	„	„	969	„
„	„	„	„	0·0263 g	„	„	„	„	1230	„
„	„	„	„	0·0335 g	„	„	„	„	1551	„

Mittels dieser Werte wurde die Quecksilberkurve konstruiert.
Der erste Versuch mit der Zucker-Essigsäurelösung ergab folgendes:

Gewicht der Lösung: 5·4067 g.

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 329 Atm.

Nach	Zusatz	von		0·4723 g	*Hg*	ist	dieser	Druck	549	Atm.
„	„	„	weiteren	0·4804 g	„	„	„	„	787	„
„	„	„	„	0·4940 g	„	„	„	„	1051	„
„	„	„	„	0·4740 g	„	„	„	„	1322	„
„	„	„	„	0·3267 g	„	„	„	„	1525	„

Wir bestimmten die Dichte der Lösung $d\,\frac{25^{0}}{4^{0}}$ zu 1·0808. Ferner ist $D_{Hg} = 13{\cdot}534$ und $\beta_{Hg} = 0{\cdot}000004$.

Tabelle 38 enthält die Ergebnisse des ersten Versuches, Tabelle 39 die des zweiten, Tabelle 40 eine Zusammenstellung derselben, Tabelle 41 die Korrektionswerte für die Konzentrationsänderung der Säure bei 25·0°.

Tabelle 38.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta \cdot 10^6$
329— 549	34·0
549— 787	32·1
787—1051	30·0
1051—1322	28·2
1322—1525	26·1

Tabelle 39.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta \cdot 10^6$
308— 534	34·2
534— 765	32·3
765—1010	30·9
1010—1276	28·4
1276—1543	26·0

Tabelle 40.

Kompressibilitätskoeffizient bei 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta \cdot 10^6$
308— 534	34·2
329— 549	34·0
534— 765	32·3
549— 787	32·1
765—1010	30·9
787—1051	30·0
1010—1276	28·4
1051—1322	28·2
1276—1543	26·0
1322—1525	26·1

Tabelle 41.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration in Prozenten
500	— 1·7
1000	— 3·0
1500	— 3·9

Auch hier wurde für die Zuckerkonzentration (vgl. § 33) keine Korrektion angebracht.

8. Die korrigierten Inversionskonstanten.

37. Unsere Tabelle 42 enthält die in der beschriebenen Weise korrigierten Werte der Inversionskonstanten ($k_p \cdot 10^6$), sowie deren Zunahme (Δk) in dem angegebenen Druckintervall in Prozenten des Wertes bei 1 Atm. Druck.

Tabelle 42.

Druck in Atm.	45·0° $k_p \cdot 10^6$	Δk	35·0° $k_p \cdot 10^6$	Δk	25·0° $k_p \cdot 10^6$	Δk
1	157	—	41·7	—	10·2	—
250	160	1·9	—	—	—	—
500	163	3·8	43·0	3·1	10·4	2·0
750	165	5·1	—	—	—	—
1000	167	6·4	44·2	6·0	10·7	5·2
1250	167	6·4	—	—	—	—
1500	167	6·4	44·2	6·0	10·7	5·2

9. Diskussion der Versuchsergebnisse.

A. Vergleich mit Sterns Resultaten.

38. Zunächst wollen wir unsere Ergebnisse, soweit dies möglich ist, mit denen von Stern vergleichen.

Wie sich aus Tabelle 8, Piezochemische Studien X[1]) ergibt, hat Stern die Konstante einer 23·28 $^0/_0$igen Lösung bei 25·9° bei Drucken von 1 bzw. 512 Atm. ermittelt (Konzentration der Essigsäure 0·503-norm.).

Wir fanden bei 20 $^0/_0$iger Lösung, 0·499-norm. Essigsäure bei 25·0° und 1 Atm. Druck den Wert 0·00001016 (Tabelle 28). Der entsprechende Wert für 25·9° lässt sich auf Grund von Palmaers Bestimmungen[2]) nach der Gleichung:

$$k_{T_1} = k_{T_0} e^{12810 \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}$$

berechnen, in welcher k_{T_0} bzw. k_{T_1} die Inversionskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_0 bzw. T_1 sind.

Die Formel liefert für k bei 25·9° und 1 Atm. Druck den Wert:

0·00002662,

während Stern 0·00002589

fand. Die Differenz beträgt etwa 3 $^0/_0$. Dass ein solcher Unterschied vorliegt, kann folgenden Ursachen zugeschrieben werden.

Erstens hat Stern, wie bereits oben (§ 1) betont wurde, α_0 sowie α_∞ mittels der dort besprochenen Formeln berechnet, was zu unrichtigen Resultaten führt. Auch kann die kurze Inversionszeit (678 Min.) bei der Sternschen Bestimmung einen Fehler bedingen. Während dieses Zeitraumes hat sich die Drehung der Zuckerlösung nur um etwa 0·5° geändert. Bei unseren Versuchen dagegen betrug diese Änderung 3·5 bis 6°. Auch die Tatsache, dass Stern die Konstante bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur nur aus einem einzigen Versuch ableitet, führt dazu, derselben kein allzugrosses Zutrauen zu schenken. In unseren Versuchen dagegen wurde k stets als das Mittel von zwei bis vier Bestimmungen berechnet. Ausserdem aber sagt Stern nichts über die Genauigkeit der Temperaturregulierung; auch auf die Thermometrie wurde besondere Sorgfalt nicht verwendet.

39. Während nun die Differenz zwischen den Sternschen Konstanten und den unserigen bei 1 Atm. nur 3 $^0/_0$ beträgt, erreicht dieselbe bei 500 Atm. Druck den Betrag von etwa 16 $^0/_0$. Wird nämlich der von uns gefundene Wert für k_{500} (unkorrigiert, vgl. § 38) in der oben angegebenen Weise auf 25·9° umgerechnet, so findet man:

$$k_{500} = 0{\cdot}00002775,$$

während Stern dafür 0·00002383 fand.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

[2]) Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, S. 15.

Da sowohl die von Stern verwandte Zuckerkonzentration, wie auch die der Säure eine etwas höhere ist als die entsprechenden Grössen bei unseren Versuchen, und auch die Kompressionswärme in seinen Versuchen nicht berücksichtigt wurde, liegen mehrere Gründe vor, um einen höheren Wert für k_{500} bei Stern zu erwarten. Wir sind denn auch nicht imstande, dieses so stark abweichende Ergebnis zu erklären.

Die Schlüsse, die Bogajawslensky und Tammann[1]) aus den Sternschen Versuchen gezogen haben, sind demnach bis auf weiteres mit Vorsicht aufzunehmen.

40. Aus den Sternschen Tabellen ergibt sich ferner, dass der Einfluss des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit bei tieferer Temperatur grösser ist als bei höherer. Stern findet nämlich, dass bei der Inversion mittels Essigsäure bei 15° eine Druckzunahme von 500 Atm. eine Erhöhung der Geschwindigkeit von 11·20%, bei 25·9° dagegen nur eine solche von 7·95% hervorruft.

Unsere Versuche befinden sich hiermit im Widerspruch: bei 500 Atm. Druck ist die Geschwindigkeitszunahme 3·8% bei 45·0°; dagegen nur 3·1% bei 35·0° und 2·0% bei 25·0°. Auch die unkorrigierten Werte (vgl. Tabelle 30), wie dieselben von Stern ermittelt wurden, führen auf dasselbe Resultat.

41. Das hier Mitgeteilte weist darauf hin, dass eine Wiederholung der Sternschen Versuche mit anderen Säuren notwendig ist, besonders weil derselbe den Einfluss der verwendeten Säuren auf das Drehungsvermögen der Zuckerlösungen nicht in Rechnung gezogen hat (vgl. § 1). Wir hoffen darauf später zurückzukommen.

B. Weitere Ergebnisse.

42. Sehr bemerkenswert ist das Resultat, welches sich aus unserer Tabelle 42 ergibt.

Sowohl bei 45° wie auch bei 35 und 25° ist die Inversionskonstante von 1000 Atm. an konstant. Ob man hier bei den verschiedenen Temperaturen einem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit gegenübersteht, oder ob dieselbe auch bei höheren Drucken konstant bleibt, darüber lässt sich vorderhand nichts aussagen. Wir hoffen neue Versuche bei weit höheren Drucken auszuführen, um hierüber Aufschluss zu erhalten, da die Resultate solcher Messungen von grosser Bedeutung sind, um in den Mechanismus des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen tieferen Einblick zu gewinnen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 13 (1897).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, Juni 1914.

Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle.

(VI. Mitteilung.)

Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen.

Von

Nils Pihlblad.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 17.)

In den früheren Mitteilungen ist teils von The Svedberg, teils vom Verfasser und teils von uns gemeinschaftlich durch kolorimetrische und spektrophotometrische Messungen gezeigt worden, dass die Farbstärke bzw. die Lichtabsorptionskurven verschiedener disperser Systeme bei abnehmender Teilchengrösse sich den Werten für molekulardisperse bzw. ionendisperse Lösungen nähert[1]). Die Untersuchungen wurden mit sichtbarem Licht ausgeführt, und zwar bei den spektrophotometrischen Messungen innerhalb der Wellenlängen $\lambda = 404$ und $\lambda = 691\,\mu\mu$. Als Messinstrumente wurden teils zwei Kolorimeter verschiedener Konstruktion, teils ein Vierordtsches, teils ein König-Martenssches Spektrophotometer benutzt. Das Untersuchungsmaterial war bei den spektrophotometrischen Untersuchungen hauptsächlich auf solche Lösungen begrenzt, die ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Teil des Spektrums haben und deren Eigenfarbe rot (wie bei Gold, Bordeaux R und Echtrot A), gelb (wie bei einigen Goldlösungen und Azobenzol) oder blau (wie bei Indigo, Anilinblau $2B$ und Indophenol P) war. Hierdurch wurde erreicht, dass das Absorptionsmaximum sich in den mittleren Teilen des sichtbaren Spektrums befand, und dass man also dem Lauf der Absorptionskurven beiderseits des Maximums gut folgen konnte.

Auf Anregung von Prof. The Svedberg habe ich nun die Untersuchungen ins Ultraviolett ausgedehnt, und zwar werde ich hier von der Lichtabsorption in molekularen und kolloiden Lösungen von Schwefel berichten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624; **66**, 752; **67**, 249 (1909); **74**, 513 (191 0 **81**, 417 (1912).



1. Die Versuchsanordnung.

Das Instrument, das zur Messung der Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum diente, war das früher benutzte König-Martenssche Spektrophotometer. Hinsichtlich der praktischen Ausführung der Messungen und der Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den Beobachtungen wurde in derselben Weise gearbeitet wie in den vorigen Mitteilungen erwähnt worden ist, und ich erlaube mir, bezüglich der Einzelheiten darauf hinzuweisen.

Die Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen im ultravioletten Spektrum ist aus Fig. 1 ersichtlich und wird hier beschrieben werden. Die Lichtquelle L ist eine Quarzglas-Quecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau, auf einer optischen Bank montiert, das Leuchtrohr in der Richtung der Bank, das Anodengefäss dem Spektrograph-

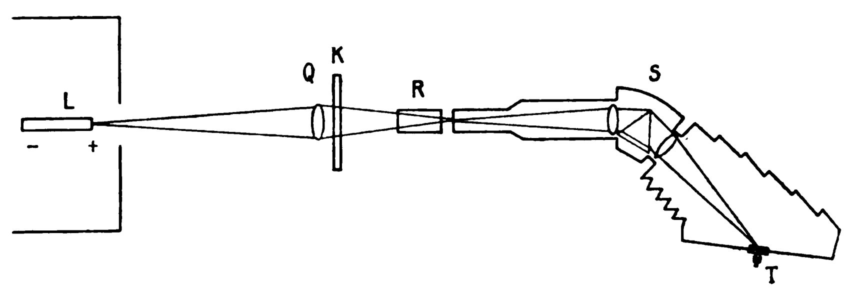


Fig. 1.

spalt zugekehrt. Die Lampe brannte mit einer Elektrodenspannung von 125 bis 140 Volt und einer Stromstärke von 3 Amp. Die hierzu nötige Energie wurde mit Vorschaltung eines regulierbaren Widerstandes von ca. 30 Ohm aus der 220 Volt-Leitung des städtischen Elektrizitätswerkes genommen. Die Lampe war in einem Haus aus innen und aussen geschwärztem Zink eingebaut. Für eine ziemliche Kühlung der Lampe wurde durch drei Löcher, eins unten und zwei oben im Kasten gesorgt, wodurch die Luft strömen konnte. Q ist eine Sammellinse aus Quarz von 5·8 cm freier Öffnung und 15 cm Brennweite, K ein aus dem Observationsplatz mittels einer Schnur vertikal verschiebbarer, hölzerner Klappschirm; R eine Rinne für die Absorptionsröhren. S ist ein von Fuess, Berlin-Steglitz, gelieferter Quarzspektrograph. Die Höhe des Spaltes betrug 10 mm; die Spaltbreite 0·15 bis 0·20 mm. Das Öffnungsverhältnis der Quarzobjektive ist $F:5$. In der Bildebene des Kameraobjektivs konnte die Kassette gegen einen Rahmen ausgewechselt werden, wo entweder ein mit Chininsulfat imprägnierter Schirm für qualitative Untersuchungen oder ein Thermoelement für quantitative

Messungen eingeführt wurde. Das Thermoelement, eine lineare Thermosäule von 19 mm Höhe, bestand aus 20 Lötstellen und war über eine in Millimeter geteilte Metallschiene im obenerwähnten Rahmen verschiebbar. Unmittelbar vor diesem befand sich eine Metallblende mit einer schlitzförmigen Öffnung von 2 mm Breite. Die Blende war so einjustiert, dass auch bei sehr schräger Inzidenz der Strahlung nur die mittleren Lötstellen beleuchtet wurden. Das Thermoelement stand durch eine doppelte, zusammengedrehte und sorgfältig isolierte Leitung mit dem Galvanometer in Verbindung. Dieses, ein astatisches Panzergalvanometer vom Typus K. Ångström, wurde unter Oberaufsicht J. Kochs, der auch einige Verbesserungen vornahm, vom hiesigen Universitätsmechaniker J. L. Rose verfertigt. Das Galvanometer ergab mit 8 Ohm Widerstand und einer vollständigen Schwingungsdauer von 12 bis 17 Sekunden eine Empfindlichkeit von 9 bzw. $6 . 10^{-9}$ Volt für 1 mm bei zu 1000 mm reduziertem Skalenabstand. Der Abstand des Spiegels von der Skala betrug 165 cm.

Der Spektrograph war während der Ausführung der Untersuchung zum Schutz vor äusserer Wärmezufuhr in Watte sorgfältig eingebettet; die Thermosäule ausserdem noch mit Watte bekleidet. Zur Herstellung der Verbindung zwischen den Thermoelementleitungen und den Galvanometerleitungen wurden kupferne Klemmschrauben benutzt, die in Watte eingebettet waren.

2. Die Ausführung der Versuche.

Die Versuchsreihen wurden stets in der folgenden Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Lösung wurde zu einer dafür geeigneten Konzentration verdünnt und in ein Absorptionsrohr von 2·8 cm Durchmesser und 2 oder 5 cm Länge eingegossen, das Rohr in die Rinne R gelegt und der mit Chininsulfat imprägnierte Schirm in den Spektrograph eingeführt. Mit Kenntnis von der Lichtabsorption des Lösungsmittels bzw. des Dispersionsmittels konnte infolge der Stärke der Fluoreszenz, die die ultravioletten Strahlen auf dem Schirm erregten, die ungefähre Stärke der Lichtabsorption und der Lauf der Absorptionskurve festgestellt werden.

Für die quantitative Untersuchung wurde dann das Thermoelement auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt, das Rohr mit der Lösung in die Rinne eingeführt und die Intensität des durchgehenden Lichtes durch Messung des Galvanometerausschlags a_1 ermittelt. Danach wurde ein identisches Rohr mit dem zur Herstellung der Lösung benutzten Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel gefüllt, in die Rinne eingelegt und

die Intensität des durchgehenden Lichtes durch den Galvanometerausschlag a_2 zweimal gemessen. Dann führte ich wieder das erste Rohr ein, und in solcher Weise wurden für jede Wellenlänge vier bis neun Bestimmungen der Intensität des durch jedes Rohr gehenden Lichtes ausgeführt. Die Fehler, die durch Veränderung in der Lichtstärke der Lampe oder durch Variationen während des Versuches in der Empfindlichkeit des Galvanometers entstehen könnten, wurden durch das wechselweise Messen der beiden Lichtintensitäten eliminiert.

Die benutzten Spektrallinien waren $\lambda = 436, 404, 365, 334, 313, 280$ und $253\ \mu\mu$.

Das Arbeitszimmer war während der Ausführung der Messungen abgedunkelt; der Apparat vor dem Eindringen fremden Lichtes ausserdem gut geschützt.

3. Prüfung der Messmethode.

Um mich davon zu überzeugen, dass die im vorstehenden beschriebene Apparatanordnung und Versuchsausführung zu richtigen Resultaten führen, wurden einige Kontrollversuche ausgeführt.

Zum Verschluss der beiden Absorptionsröhren wurden zwei Paar Quarzplatten benutzt von 3·40 bzw. 3·47 mm Dicke und senkrecht zur optischen Achse geschliffen. Vor der Anwendung derselben wurde durch das Spektralgebiet $\lambda = 700$ bis $\lambda = 250\ \mu\mu$ geprüft, ob eine Intensitätsverschiedenheit des durch die beiden Plattenpaare gegangenen Lichtes sich vorfand. Eine solche war nicht zu finden.

Bei der Ausführung von Intensitätsmessungen in einem Spektrum ist es notwendig, Kenntnis von der Reinheit desselben zu haben, und um so mehr muss diese Bedingung erfüllt werden, wenn man die Ausführung von Untersuchungen im Gebiet der ultravioletten Strahlen beabsichtigt. Hagen und Rubens[1]), Pflüger[2]), Ladenburg[3]) u. a. fanden nämlich, dass die Intensität der Energie, auf deren Messung es hier ankommt, so gering im Verhältnis zu der Intensität der sichtbaren und ultraroten Strahlung ist, dass selbst ein relativ sehr geringer Teil der Gesamtstrahlung, welcher über das ganze Spektrum infolge diffuser Strahlung ausgebreitet ist, eine prozentisch sehr erhebliche Verunreinigung des ultravioletten Spektrums und folglich bedeutende Fehler der Messungen hervorrufen kann. Bei der vom Verfasser be-

[1]) Ann. d. Physik **8**, 1 (1902).

[2]) Physik. Zeitschr. **4**, 614 und 861 (1903); **5**, 34 (1904); auch Ann. d. Physik **13**, 890 (1904).

[3]) Physik. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

nutzten Apparatanordnung war im ultravioletten Spektralgebiet kein Einfluss grösserer Wellenlängen zu spüren, und ich konnte mich überzeugen, dass die im Galvanometer beobachteten Ausschläge lediglich von der Energie von Strahlen derjenigen Wellenlänge herrührten, auf welche die Thermosäule eingestellt war.

So wurde vor dem Spalt des Spektrographs eine Glasplatte von 2·3 mm Dicke eingeführt und das Thermoelement auf $\lambda = 313\ \mu\mu$ eingestellt. Die Galvanometerausschläge, die vor und nach der Einschaltung der Platte 270 Skalenteile betrugen, waren nicht zu bemerken; sie waren jedenfalls kleiner als 0·25 Skalenteile. Ebenso war eine Glasplatte von 1·2 mm Dicke genügend, um die Ausschläge für $\lambda = 280\ \mu\mu$, die sich auf 65 Skalenteile beliefen, bis auf weniger als 0·25 Skalenteile zu reduzieren.

Bei der Messung müssen Galvanometerausschläge von verschiedener Grösse miteinander verglichen werden, und es war deshalb noch notwendig, sich davon zu überzeugen, dass die beobachteten Ausschläge der zu messenden Strahlungsintensität proportional waren. Es wurde zu diesem Zwecke ein von K. Ångström[1]) angegebenes, und später von H. Rubens[2]) benutztes Verfahren verwendet. Es besteht darin, dass man in den Strahlengang einen mit mehreren verschliessbaren Löchern versehenen Schirm einschaltet, die einzelnen Löcher nach der Reihe öffnet und die beobachteten Ausschläge notiert. Dann werden zwei, drei usw. Löcher geöffnet. Die dann beobachteten Ausschläge müssen, wenn Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Strahlungsintensitäten vorhanden sein soll, gleich der Summe der beim Öffnen der einzelnen Löcher beobachteten Einzelausschläge sein.

Loch Nr.	Galvanometerausschläge	Mittel der reduzierten Galvanometerausschläge	Berechnet nach den Einzelausschlägen
1	46, 46, 44·5, 46	45·6	—
2	45, 44, 43, 44	44·0	—
3	50, 50, 50, 50	50·0	—
4	49, 49, 50, 49·5	49·4	—
1 + 2	89·5, 91, 91, 90, 89	90·1	89·6
3 + 4	99, 99, 101, 100	98·8	99·4
1 + 3 + 4	148·5, 146, 147·5, 145	145·1	145·0
2 + 3 + 4	144, 144, 144, 143	141·9	143·4
1 + 2 + 3 + 4	188, 191, 191, 190	187·1	189·0

1) Wied. Ann. **26**, 260 (1885).

2) Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wissenschaften 1915, 8.

Da diese Prüfungsmessung eine gute Vorstellung nicht nur von der Proportionalität zwischen den Lichtintensitäten und den dadurch hervorgebrachten Galvanometerausschlägen, sondern auch von der Konstanz, womit die Lampe während einer Versuchsreihe brennt, und von der Konstanz, womit das Galvanometer arbeitet, wird das Versuchsprotokoll hier mitgeteilt (vgl. S. 475).

Um noch die Richtigkeit der Werte zu prüfen, die mit dem Quarzspektrograph, dem Thermoelement und dem Galvanometer betreffs der Absorption erhalten wurden, bereitete ich eine Reihe von Lösungen von Kaliumbichromat, Kobaltsulfat, Pikrinsäure und Milch von verschiedenen Konzentrationen, deren Lichtabsorptionskoeffizienten für $\lambda = 404$, $\lambda = 436$ oder $\lambda = 577-579$ teils nach dieser Methode, teils mit dem König-Martensschen Spektrophotometer bestimmt wurden. Die Differenz zwischen den so erhaltenen Werten des Absorptionskoeffizienten betrug im Mittel von zwölf Bestimmungen 2·6 %.

4. Bezeichnungen.

In den Tabellen ist:

λ = die Wellenlänge in $\mu\mu$,

d = die Schichtdicke in cm,

J_1 = die Intensität des Lichtes nach seinem Gang durch das Lösungsmittel, bzw. das Dispersionsmittel,

J_2 = die Intensität des Lichtes nach seinem Gang durch die Lösung,

a_1, a_2 = Galvanometerausschläge (im Mittel), den Lichtintensitäten J_1, bzw. J_2 entsprechend,

α_1, α_2 = die Winkel, um die man das Okularnikol des König-Martensschen Spektrophotometers aus der Nullstellung drehen muss, um die Vergleichsfelder auf gleiche Helligkeit zu bringen[1]),

k = der Absorptionskoeffizient, nach folgender Gleichung definiert:

$$J_2 = J_1 \cdot e^{-kd}$$

oder:

$$k = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{J_1}{J_2};$$

$k_{0\cdot005}$ = der auf einer Lösung von 0·005 g Schwefel auf 1 Liter bezogene Absorptionskoeffizient.

Es wurde gefunden: $\frac{J_1}{J_2} = \frac{a_1}{a_2}$.

Es lässt sich berechnen[1]): $\frac{J_1}{J_2} = \frac{\operatorname{tang} \alpha_1}{\operatorname{tang} \alpha_2}$.

---

[1]) Näheres hierüber siehe Ann. d. Physik **12**, 984 (1903).

5. Die Lichtabsorption einer molekulardispersen Lösung von Schwefel.

Qualitative Angaben über die Absorption einer molekularen Lösung von Schwefel finden sich zuerst bei Lallemand[1]), der beobachtete, dass Sonnenlicht durch eine Quarzlinse gesammelt und in eine molekulare Lösung von Schwefel in Kohlendisulfid einfallend, eine Ausscheidung von amorphem Schwefel verursachte, und dass im austretenden Strahl ultraviolettes und violettes Licht von kürzerer Wellenlänge als die G-Linie fehlte.

Quantitative Untersuchungen über die Lichtabsorption molekularer Schwefellösungen habe ich nur bei einem Forscher finden können, und zwar einige einzelne Angaben. Wigand[2]) untersuchte eine Lösung von 1·17 g Schwefel in 100 ccm Benzol und fand, dass bei einer Schichtdicke von 10 mm vom eindringenden Lichte der beiden violetten Quecksilberlinien $\lambda = 408\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ 22 % absorbiert wurden, und dass die blaue Linie $\lambda = 435\ \mu\mu$ unverändert war.

Andere experimentelle Angaben sind in der Literatur nicht zu finden, worauf auch Wo. Ostwald[3]) hingewiesen hat.

Um eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol zu bereiten, wurde aus Schwefelkohlenstoff auskristallisierter, rhombischer Schwefel fein pulverisiert, damit etwaiger eingeschlossener Schwefelkohlenstoff verdampfen könnte, und 0·0500 g davon in 1000 ccm Äthylalkohol aufgelöst.

Da eine Abscheidung von S_μ-Teilchen infolge der photochemischen Wirkung des zur Beobachtung dienenden Lichtes im Absorptionsrohr stattfand, und die Lichtabsorption sich also während der Beleuchtung veränderte, wurde die Schwefellösung ins Absorptionsrohr für jede oder jede zweite Messung des durchgehenden Lichtes neu eingefüllt.

Tabelle 1.

Molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol.

Schichtdicke = 5 cm.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	$5 . 10^{-3}$	21·2	--	3·9	—	0·341
280	5 „	27·0	—	8·7	—	0·226
313	5 „	86·5	—	63·8	—	0·061
334	$5 . 10^{-2}$	19·9	—	7·7	—	0·008
365	5 „	199·5	—	175·2	—	0·001
404	5 „	46·4	—	44·4	—	0·000

[1]) Compt. rend. **70**, 182 (1870).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 458 (1911).

[3]) Kolloidchem. Beihefte II, 456 (1911).

6. Die Lichtabsorption in Schwefelhydrosolen.

Angaben über die Farbe kolloider Schwefellösungen findet man, wie zu erwarten ist, in den Arbeiten derjenigen Forscher, die zuerst solche Lösungen hergestellt haben; und überhaupt sind disperse Systeme von Schwefel mit beinahe allen Farben des Spektrums beschrieben. Eine Zusammenfassung darüber ist teils von Wo. Ostwald[1]) in seiner Monographie über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen, teils von Sv. Odén[2]) gegeben.

Versuchsreihe A.

Schwefelhydrosole nach Raffo und Wackenroder.

Die Schwefelhydrosole, deren Untersuchung hier beschrieben wird, wurden teils nach der von Raffo[3]), teils nach der von Wackenroder[4]) angegebenen Methode hergestellt. Die so erhaltenen polydispersen Schwefelkolloide wurden mittels fraktionierter Koagulation nach Sven Odén[5]) in eine Reihe möglichst monodisperser Sole verschiedener Teilchengrösse zerlegt. Als Koagulator wurde Chlornatrium verwendet. Die Bezeichnungen der Fraktionen ist die von Odén benutzte. Als obere Fraktionsgrenze ist diejenige Chlornatriumkonzentration angegeben, bei der die Fraktion koaguliert wurde, als untere Grenze diejenige Konzentration, welche die Fraktion ohne Ausflockung ertragen kann. Es bedeutet z. B. *Fr* (0·14 — 0·12) ein Schwefelsol, dessen Teilchen von 0·14-norm. $NaCl$ auskoaguliert werden, der aber von 0·12-norm. $NaCl$ nicht ausgeflockt wird. Die Koagulationstemperatur = 17·75 ± 0·25°.

Die Schwefelhydrosole *Fr* (0·50 — 0·25), *Fr* (0·25 — 0·18) und *Fr* (0·18 — 0·14) stammen aus einem nach Raffo hergestellten Material, das hauptsächlich Amikronen enthielt. Die übrigen Fraktionen wurden nach Wackenroder hergestellt. Nach einer von Odén[6]) ausgeführten Untersuchung über die Bedeutung der Konzentration der Schwefeldioxydlösung bei der Herstellung von Schwefelhydrosolen nach Wackenroder können nämlich die Versuchsbedingungen so gestellt werden, dass mehr als 99 % des dispersen Schwefels in der Form ultramikroskopisch sichtbarer oder an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbar-

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Nova Acta R. Soc. Scient. Upsaliensis IV, 3, Nr. 4, 1912.
[3]) Kolloid-Zeitschr. 2, 358 (1908).
[4]) Archiv d. Pharm. 47, 272 (1846).
[5]) Loc. cit. S. 55; auch Kolloid-Zeitschr. 8, 186 (1911).
[6]) Loc. cit. S. 37.

keit liegender Teilchen sich befindet. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Fraktion (0·14 — 0·12) und der Fraktionen mit noch gröberen Teilchen wurde deshalb eine Wackenrodersche Flüssigkeit benutzt, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 0·9-normale Schwefeldioxydlösung erhalten wurde.

Bei der Herstellung von Solen mit Teilchen grösser als ca. 30 $\mu\mu$ erwies es sich schwierig und eine bedeutende Anzahl Koagulationen erfordernd, die grobdisperseren Sole von Amikronen zu befreien; und noch nach zwanzig bei der höheren Fraktionsgrenze ausgeführten Koagulationen konnte die Anwesenheit von Amikronen dadurch festgestellt werden, dass beim Zählen der Teilchen in einer Probe vor und nach dem Zusetzen von einigen Tropfen Calciumchloridlösung die Teilchenzahl sich in letzterem Falle vermehrte. Ich fand bald, dass ein effektiveres Trennen der Teilchen sich erreichen liess, wenn der Koagulator langsam (während 1 bis 2 Minuten) zur Lösung gesetzt wurde, tropfenweise oder an der Wand des Gefässes hinabfliessend; die Lösung wurde geschüttelt bis die höhere Fraktionsgrenze erreicht war. In denjenigen Schwefelsolen, die durch Auflösung des so erhaltenen Koagulums hergestellt wurden, waren schon nach wenigen (6 bis 8) Koagulationen keine Amikronen mehr nachzuweisen.

Bekanntlich hat Freundlich[1]) gefunden, dass die Schnelligkeit, mit der eine Salzlösung zu einem Sol zugesetzt wird, von grossem Einfluss auf die Vollständigkeit der Koagulation, bzw. auf die zur vollständigen Fällung notwendige Koagulatorkonzentration ist. Die Versuche wurden von ihm auf Arsentrisulfidhydrosole während einer Zuflusszeit von 18 Stunden bis 45 Tagen ausgeführt.

Sicherlich haben wir es hier jedoch nicht mit einer solchen „Gewöhnungserscheinung“ zu tun, und zwar der geringen Zeit wegen, die bei der Zusetzung der Salzlösung für den Zweck nötig ist. Die Erscheinung scheint mir fast mehr die folgende zu sein.

Beim Einspritzen der 2-normalen Natriumchloridlösung in den Schwefelhydrosol entsteht in dem Gebiet, wo der Koagulatorstrahl in die Lösung eindringt, eine wesentliche Konzentration von $NaCl$, und hier werden nicht nur diejenigen Teilchen, für deren Koagulation die Natriumchloridmenge genügend ist, sondern auch die kleineren Teilchen von geringerer Elektrolytempfindlichkeit ausgefällt infolge der hohen Konzentration des Koagulators im fraglichen Gebiet. Die Teilchen ballen sich zu einem Koagulum zusammen, und seitdem die Natriumchloridkonzentration in der Lösung nach dem Umschütteln sich aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 129 (1903).



geglichen hat und die höhere Fraktionsgrenze erreicht worden ist, dürfte im Koagulum noch eine Menge auskoagulierter Teilchen eingeschlossen sein, deren Koagulationsgrenze höher liegt als diejenige, die durch die vorhandene Salzkonzentration angegeben wird. Wird aber die koagulierende Salzlösung tropfenweise zugesetzt und die Lösung nach jedem Zusatz umgeschüttelt, löst sich das momentan gebildete Koagulum bis

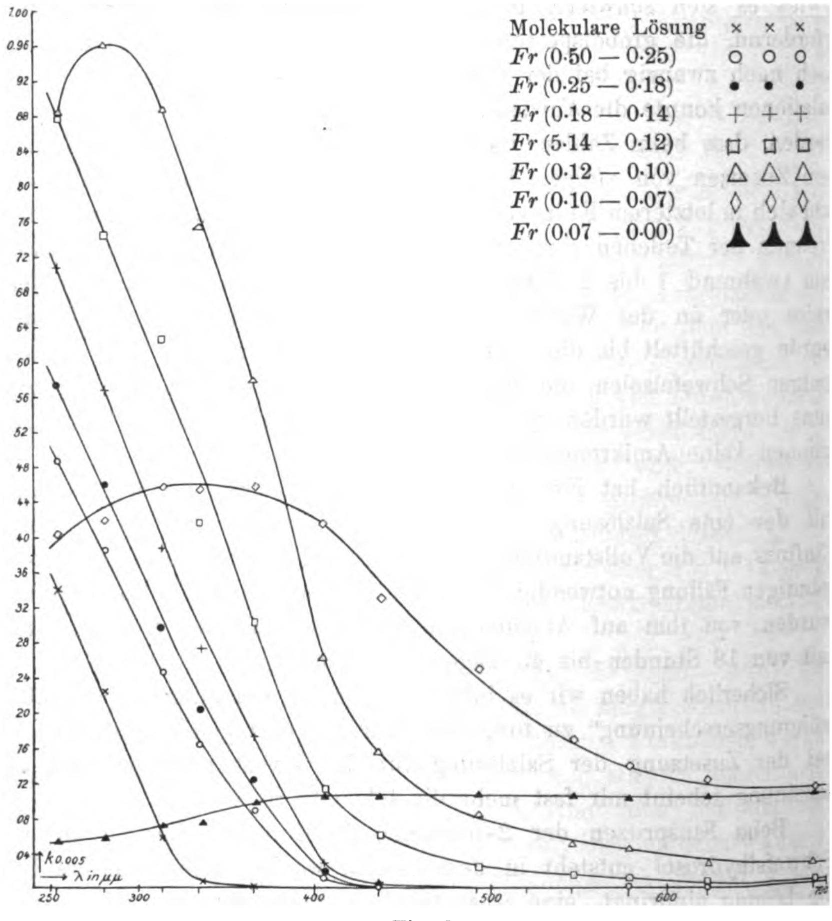


Fig. 2.

die untere Fraktionsgrenze erreicht ist; und überhaupt wird während des Ausscheidens des Koagulums die Salzkonzentration in der Lösung nur unbedeutende Schwankungen erfahren in der Weise, in welcher der Koagulator zugesetzt wird. Ein Mitreissen von Teilchen, die von höheren Salzkonzentrationen ausgefällt werden, wird, wenn auch stattfindend, doch in geringerem Grade bei diesem Verfahren vorkommen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 2 bis 8, bzw. Fig. 2 zusammengestellt. Die Schichtdicke ist überall = 5 cm.

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Bezeichnung des Präparats	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$	Bemerkungen
Fr (0·50 — 0·25)	etwa 5	Geschätzt auf Grund früher an gleichartigen Lösungen angestellter Messungen von Diffusionsfähigkeit und osmotischem Druck der Teilchen
Fr (0·25 — 0·18)	„ 15	
Fr (0·18 — 0·14)	„ 25	
Fr (0·14 — 0·12)	„ 50	
Fr (0·12 — 0·10)	110	Durch Zählen der Teilchen in einem optisch abgegrenzten Volumen bestimmt
Fr (0·10 — 0·07)	160	
Fr (0·07 — 0·00)	550	

Tabelle 2.

Fr (0·50 — 0·25).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot 005}$
253	$3{\cdot}55 \cdot 10^{-3}$	28·1	—	5·0	—	0·487
280	3·55 „	24·4	—	6·2	—	0·386
313	7·1 „	123·7	—	21·3	—	0·247
334	7·1 „	23·0	—	7·2	—	0·164
365	7·1 „	257·7	—	136·7	—	0·089
404	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	—	71° 48′	—	54° 30′	0·011
436	2·84	—	71 03	—	22 00	0·001
577—579	2·84	—	50 27	—	46 27	0·000
623	2·84	—	50 15	—	47 48	0·000

Tabelle 3.

Fr (0·25 — 0·18).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot 005}$
253	$2{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$	25·5	—	4·6	—	0·575
280	2·98 „	22·5	—	5·7	—	0·459
313	2·98 „	101·8	—	42·0	—	0·297
334	2·98 „	19·8	—	10·8	—	0·203
365	7·45 „	226·5	—	90·3	—	0·124
404	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	—	77° 03′	—	27° 00′	0·013
436	1·6 „	—	38°	—	35°	0·001
546	1·6 „	—	38	—	35	0·001
623	1·6 „	—	38	—	35	0·001

Tabelle 4.

Fr (0·18 — 0·14).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0·005}$
253	2·8 . 10^{-3}	41·8	—	5·7	—	0·712
280	2·8 „	43·1	—	8·8	—	0·567
313	2·8 „	103·5	—	35·1	—	0·386
334	2·8 „	19·3	—	9·0	—	0·273
365	7 „	300	—	88·9	—	0·173
404	2·8 . 10^{-2}	—	64° 18′	—	42° 45′	0·029
436	2·8 „	—	55 59	—	48 27	0·009
546	2·8 „	—	54 48	—	52 09	0·003
623	2·8 „	—	56 12	—	55 06	0·001

Tabelle 5.

Fr (0·14 — 0·12).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0·005}$
253	1·69 . 10^{-3}	22·9	—	5·2	—	0·878
280	1·69 „	19·7	—	5·6	—	0·745
313	1·69 „	86·5	—	30·0	—	0·626
334	1·69 „	12·5	—	6·2	—	0·414
365	3·37 „	200·6	—	71·8	—	0·304
404	1·69 . 10^{-2}	—	70° 02′	—	21° 48′	0·114
436	{ 1·69 „	133·8	—	47·1	—	0·062
	{ 1·69 „	—	60° 54′	—	32° 18′	0·061
492	1·69 „	—	57 24	—	45 54	0·025
546	1·69 „	—	51 51	—	44 06	0·016
577—579	1·69 „	—	51 21	—	45 06	0·013
623	1·69 „	—	51 00	—	47 31	0·007
691	1·69 „	—	51 03	—	48 30	0·005

Tabelle 6.

Fr (0·12 — 0·10).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0·005}$
253	1·64 . 10^{-3}	35·8	—	8·4	—	0·884
280	1·64 „	30·1	—	6·2	—	0·962
313	2·47 „	131·6	—	14·7	—	0·887
334	2·47 „	18·7	—	2·9	—	0·754
365	4·93 „	284·3	—	16·3	—	0·580
404	4·93 „	—	65° 48′	—	31° 15′	0·263
436	4·93 „	—	58 15	—	36 45	0·156
492	4·93 „	—	55 36	—	43 54	0·085
546	4·93 „	—	50 39	—	43 21	0·052
577—579	4·93 „	—	50 36	—	43 57	0·047
623	4·93 „	—	50 57	—	47 33	0·024
691	4·93 „	—	51°	—	48°	0·021

Tabelle 7.

Fr (0·10 — 0·07).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0 \cdot 005}$
253	2·26 . 10^{-3}	41·0	—	16·5	—	0·402
280	2·26 „	41·2	—	16·0	—	0·418
313	2·26 „	169·0	—	60·2	—	0·457
334	2·26 „	25·2	—	9·1	—	0·452
365	2·26 „	322	—	114·8	—	0·455
404	3·60 „	—	66° 00′	—	26° 45′	0·415
436	2·26 „	197·0	—	92·3	—	0·335
	3·60 „	—	62° 24′	—	31° 09′	0·320
492	3·60 „	—	60 54	—	36 09	0·250
546	3·60 „	—	55 54	—	38 42	0·166
577—579	3·60 „	—	55 06	—	41 00	0·139
623	3·60 „	—	54 48	—	42 18	0·123
691	3·60 „	—	54°	—	42 30	0·113

Tabelle 8.

Fr (0·07 — 0·00).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0 \cdot 005}$
253	1·16 . 10^{-3}	10·0	—	5·3	—	0·053
280	1·16 „	11·7	—	6·0	—	0·057
313	1·16 „	58·2	—	25·5	—	0·071
334	1·16 „	7·0	—	3·0	—	0·073
365	1·16 „	180·2	—	58·2	—	0·097
404	1·72 „	—	74° 27′	—	31° 27′	0·103
436	1·16 „	109·3	—	31·7	—	0·106
	1·72 „	—	74° 15′	—	32° 09′	0·101
492	1·72 „	—	75 43	—	32 27	0·106
546	1·72 „	—	75 00	—	31 36	0·105
577—579	1·72 „	—	74 54	—	32 03	0·103
623	1·72 „	—	75 06	—	32 18	0·104
691	1·72 „	—	75°	—	32°	0·104

Versuchsreihe B.

Schwefelhydrosole nach Svedberg, v. Weimarn und Malyschew.

Die Methode kolloider Schwefellösungen durch Eingiessen einer alkoholischen Schwefellösung in Wasser herzustellen, wurde zuerst von P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew[1]) benutzt, ist jedoch von The Svedberg[2]) früher als eine allgemeine Darstellungsmethode kol-

[1]) Journal. d. russ. phys.-chem. Ges. 42, 484 (1910); Kolloid-Zeitschrift 8, 216 (1911).

[2]) Schwed. Pat. Nr. 27611 (1908); D. R. P. Nr. 224489 (1909).

loider Stoffe angegeben, weshalb ich den oben benutzten Namen vorgeschlagen habe.

Die Stabilität der Lösungen, die nach dieser Methode hergestellt sind, ist nicht gross, und schwankt in den Grenzen von einigen Tagen bis zu einigen Wochen, wie schon von v. Weimarn und Malyschew angegeben ist. Versuche, die Hydrosole durch Zusatz von Schutzkolloid (Gelatine) oder durch Zusatz von Wasserstoffionen, die eine dispergierende Wirkung auf Schwefelhydrosole anderer Herstellungsart ausüben, zu stabilisieren, waren erfolglos. Die Sole liessen sich nicht

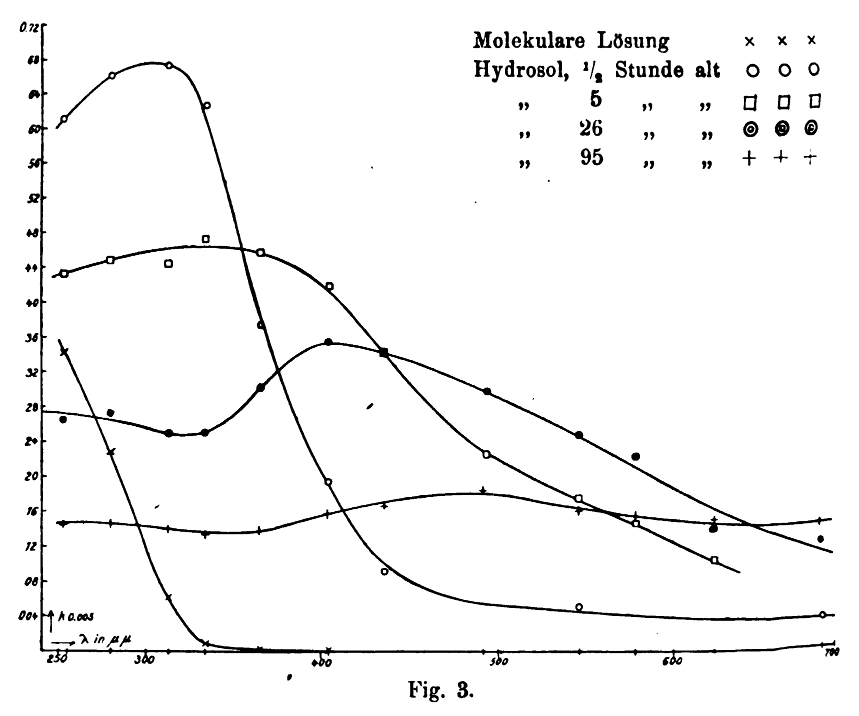


Fig. 3.

reversibel koagulieren, und eine Trennung der Teilchen nach der Grösse mittels fraktionierter Koagulation war deshalb hier nicht durchführbar.

Zur Herstellung des Schwefelhydrosols wurden 5 ccm einer Lösung von 0·025 g Schwefel in 100 ccm Äthylalkohol zu 245 ccm Wasser gegossen. Die so erhaltene Lösung war gleich nach der Herstellung durch eine Schicht von 5 cm Dicke betrachtet von schwach gelber Farbe und fast klar. Eine ultramikroskopische Untersuchung zeigte sichtbare Teilchen von verschiedener Grösse nebst einem amikroskopischen Lichtkegel. Schon nach einigen Stunden wurde die Lösung trüber, die Farbe mehr rötlich gelb und die Intensität des ultramikroskopischen Licht-

kegels hatte sich vermindert. Es ist deshalb deutlich, dass die Amikronen allmählich aus der Lösung verschwinden, entweder durch Teilchenvereinigung oder durch Vergrösserung der Ultramikronen auf Kosten kleinerer Teilchen, und dass also die Teilchen sich durch Altern vergrösserten. Durch Zählen der Teilchen nach dem Verschwinden des Lichtkegels konnte auch dieses festgestellt werden.

Die Teilchen waren negativ geladen.

Die Lichtabsorption der Lösung wurde sofort, 5, 26 und 95 Stunden nach der Herstellung gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 9—12, bzw. Fig. 3 zusammengestellt.

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Zeit nach der Herstellung in Stunden	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$	Bemerkungen
1/2	—	Amikroskopischer Lichtkegel + sichtbare Teilchen
5	150	
26	220	
95	—	

Tabelle 9.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2	84·4	—	24·8	—	0·613
280	2	72·6	—	19·4	—	0·659
313	2	281·0	—	73·0	—	0·673
334	2	44·8	—	12·8	—	0·626
365	2	519	—	246	—	0·372
404	5	—	71° 48′	—	49° 24′	0·191
436	5	—	66 08	—	55 15	0·090
577—579	5	—	65 03	—	59 24	0·048
691	5	—	64°.	—	60°	0·034

Tabelle 10.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2	80·8	—	34·2	—	0·430
280	2	66·2	—	27·0	—	0·448
313	2	266	—	109·6	—	0·443
334	2	44·2	—	17·2	—	0·472
365	2	208·5	—	83·5	—	0·458
404	2	147·8	—	64·0	—	0·418
436	2	288·0	—	144·0	—	0·346
	5	—	76° 21′	—	37° 30′	0·336
492	5	—	73 12	—	47 24	0·223
546	5	—	70 30	—	49 54	0·173
577—579	5	—	69 31	—	52 37	0·143
623	5	—	67 01	—	5	

Tabelle 11.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0.005}$
253	2	78·6	—	46·5	—	0·263
280	2	55·1	—	31·8	—	0·274
313	2	234·0	—	143·0	—	0·246
334	2	39·1	—	23·7	—	0·249
365	2	208·5	—	114·1	—	0·301
404	2	150·2	—	74·2	—	0·353
436	2	279·7	—	142·4	—	0·337
	5	—	77° 00′	—	37° 42′	0·344
492	5	—	76 54	—	44 03	0·298
546	5	—	75 15	—	47 57	0·246
577—579	5	—	74 39	—	50 15	0·221
623	5	—	68 21	—	51 18	0·140
691	5	—	66 27	—	51 39	0·119

Tabelle 12.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0.005}$
253	5	71·4	—	35·0	—	0·142
280	5	63·2	—	30·8	—	0·144
313	5	160·2	—	80·0	—	0·139
334	5	36·2	—	18·5	—	0·134
365	5	132·0	—	66·8	—	0·136
404	5	127·0	—	58·5	—	0·155
436	5	139·0	—	60·7	—	0·166
	5	—	58° 06′	—	36° 03	0·158
492	5	—	61 57	—	37 24	0·180
546	5	—	60 00	—	37 54	0·160
577—579	5	—	59 00	—	37 36	0·154
623	5	—	59 24	—	39 06	0·147
691	5	—	59°	—	39°	0·144

Versuchsreihe C.

Schwefelsuspensionen und Schwefelhydrosole durch mechanische Zerkleinerung hergestellt.

Die von P. P. von Weimarn[1]) vorgeschlagene Methode, durch mechanische progressive Zerkleinerung grösserer Kristalle zusammen mit einem indifferenten Stoff und durch Auflösen der Mischung in einem Dispersionsmittel, welches den indifferenten Stoff gut, die zerkleinerte Substanz aber praktisch gar nicht löst, disperse Systeme zu erhalten, ist früher vom Verfasser[2]) und A. L. Stein[3]) benutzt worden.

[1]) Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), S. 82.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 427 (1912).

[3]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 2074 (1913).

Nr. 1. Für die Herstellung solcher Systeme von Schwefel wurden:

0·0522 g rhombischer Schwefel,
0·4698 g Harnstoff

während 30 Minuten in einem Achatmörser zusammengerieben. Diese Mischung wird im folgenden als Substanz *C* 1 bezeichnet. Zur Untersuchung der Lichtabsorption wurden 0·0244 g davon in 200 ccm Wasser aufgelöst. Die Suspension war trübe und sedimentierte nach einigen Stunden. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 13.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-2}$	35·5	—	18·4	—	0·055
280	1·22 „	38·0	—	19·5	—	0·055
313	1·22 „	141·7	—	73·0	—	0·055
334	1·22 „	6·8	—	3·5	—	0·055
365	1·22 „	269·2	—	132·0	—	0·058
404	1·22 „	88·3	—	43·1	—	0·059
436	3·08 „	—	76° 18′	—	34° 18′	0·058
546	3·08 „	—	74 09	—	38 15	0·049
623	3·08 „	—	73°	—	42°	0·042
691	3·08 „	—	72	—	44	0·039

Nr. 2. Für die Herstellung eines dispersen Systems mit noch kleineren Teilchen wurden:

0·1214 g Substanz *C* 1,
1·0924 g Harnstoff

während 40 Minuten in derselben Weise zusammengerieben. Diese Mischung wird als Substanz *C* 2 bezeichnet. 0·1740 g davon wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung sedimentierte nach 48 Stunden

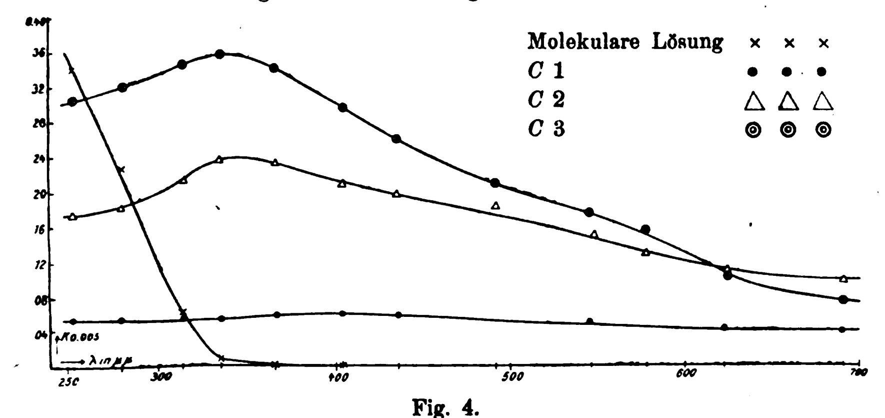


Fig. 4.

Durch Zählen der Teilchen in einem in bekannter Weise optisch abgegrenzten Volumen wurde der Teilchendurchmesser auf 215 $\mu\mu$ bestimmt. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 14.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	8·2 . 10^{-3}	41·7	—	10·0	—	0·174
280	8·2 „	41·3	—	9·3	—	0·182
313	8·2 „	143·3	—	25·3	—	0·211
334	8·2 „	30·4	—	4·4	—	0·237
365	8·2 „	304	—	46·2	—	0·232
404	8·2 „	90·0	—	16·8	—	0·209
436	1·74 . 10^{-2}	—	82° 48′	—	17° 15′	0·195
492	1·74 „	—	83 18	—	19 45	0·182
546	1·74 „	—	79 03	—	25 48	0·150
577—579	1·74 „	—	78 21	—	27 30	0·128
623	1·74 „	—	76 45	—	32 00	0·110
691	1·74 „	—	75°	—	34°	0·098

Nr. 3. Durch Zusammenreiben von:

0·1180 g Substanz C 2,
1·0620 g Harnstoff

während 40 Minuten erhielt Verfasser die Substanz C 3. 0·2686 g davon wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst, und das so erhaltene disperse System von Schwefel in Wasser zeigte noch nach 10 Tagen keine Neigung zur Sedimentation. Der Teilchendurchmesser wurde auf 120 $\mu\mu$ bestimmt. Die Teilchen waren negativ geladen. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 15.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2·69 . 10^{-3}	32·0	—	14·1	—	0·305
280	2·69 „	40·8	—	17·3	—	0·320
313	2·69 „	109·0	—	43·0	—	0·346
334	2·69 „	21·6	—	8·3	—	0·355
365	2·69 „	220·7	—	87·7	—	0·342
404	2·69 „	75·7	—	34·3	—	0·295
436	{ 2·69 „	147·0	—	78·8	—	0·257
	{ 2·69 „	—	65° 00′	—	46° 18′	0·266
492	2·69 „	—	65 30	—	51 21	0·209
546	2·69 „	—	64 03	—	51 51	0·178
577—579	2·69 „	—	64 30	—	54 00	0·156
623	2·69 „	—	62 15	—	54 24	0·115
691	2·69 „	—	59°	—	54°	0·071

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Bezeichnung des Präparats	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$
C 1	—
C 2	215
C 3	120

Bei der Ausführung der Lichtabsorptionsmessungen für die drei Lösungen dieser Reihe enthielten die Vergleichsröhre Harnstofflösungen von derselben Konzentration wie im anderen Rohre.

7. Besprechung der Absorptionskurven.

Aus dem oben angeführten Versuchsmaterial ist folgendes zu ersehen:

Eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol hat eine von Violett ins Ultraviolett, so weit die Untersuchung ausgedehnt worden ist ($\lambda = 250\ \mu\mu$) stetig zunehmende Lichtabsorption. Dies entspricht dem Resultate, zu dem Martens[1]) auf theoretischem Wege gekommen ist. Er hat nämlich unter Benutzung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel für rhombischen Schwefel berechnet, Eigenschwingung und also ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 220$ zu finden[2]).

Die Lichtabsorptionskurven der nach Wackenroder und Raffo hergestellten Schwefelhydrosolen nähern sich bei abnehmender Teilchengrösse stetig derjenigen der molekularen Schwefellösung. So hat *Fr* (0·07—0·00) eine flache Absorptionskurve, wo kein ausgeprägtes Maximum zu sehen ist. Bei *Fr* (0·10 — 0·07) ist die Absorption verstärkt worden, und das Maximum befindet sich bei $\lambda = 340\ \mu\mu$. Mit steigender Dispersität der Schwefelhydrosole verschiebt sich das Maximum weiter nach den kleineren Wellenlängen und befindet sich für *Fr* (0·12 — 0·10) bei $\lambda = 280\ \mu\mu$. Für die Fraktionen mit noch kleineren Teilchen konnte ein Maximum infolge der benutzten Versuchsanordnung nicht wahrgenommen werden. Der stetige Übergang bis an die Absorptionskurve der molekularen Schwefellösung ist jedenfalls deutlich.

In den Kurven der nach den anderen Methoden hergestellten dispersen Schwefelsysteme ist solch eine ausgeprägte Stetigkeit nicht zu erwarten, und zwar weil es mir nicht gelang, solche Systeme herzustellen, deren Teilchen ebenso klein wie der nach Wackenroder und

[1]) Ann. d. Physik 6, 603 (1901).

[2]) Loc. cit. S. 639.

Raffo erhaltenen Sole waren. Bei Vergleichung der Lichtabsorptionskurven von Solen mit annähernd gleichen Teilchengrössen aber von verschiedener Herstellungsart, z. B. *Fr* (0·10 — 0·07) nach Wackenroder, der fünf Stunden alten Lösung der Versuchsreihe *B*, und der Lösung Nr. 3 der Versuchsreihe *C* ist die Übereinstimmung der Kurven befriedigend; die Kurven zeigen einen gleichartigen Verlauf. Die hohe Absorption der Lösungen der Versuchsreihe *B* für Wellenlängen kleiner als ca. 330 $\mu\mu$ dürfte aus der Anwesenheit von Amikronen herrühren.

Es wäre von Interesse, die gefundenen Absorptionskurven mit denen zu vergleichen, die sich nach verschiedenen Autoren für trübe Medien berechnen lassen, und zwar mit derjenigen, die sich aus der Theorie von Mie[1]) ableiten lässt, und die mit dem experimentell erreichten Ergebnisse am besten übereinzustimmen scheint. Da aber die optischen Konstanten des Schwefels, die hierfür nötig sind, im Gebiet, das die Untersuchung umfasst, unbekannt sind, lässt dieses sich nicht durchführen, und Verfasser muss sich darauf beschränken, die gewonnenen Resultate rein qualitativ mit der Mieschen Theorie zu vergleichen.

Die Absorption, die oben aus dem Intensitätsverhältnis des einfallenden und des durchgehenden Lichtes verschiedener Wellenlängen gemessen ist, setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: der wahren Absorption, die aus der Umwandlung der strahlenden Energie in anderen Energieformen herrührt und der Schwächung der Intensität des durchgehenden Lichtes, die infolge der Zerstreuung des Lichtes an den Teilchen der Schwefelhydrosole, also der diffusen Strahlung, entsteht.

Es ist von vornherein deutlich, dass die Farbe der Schwefelhydrosole mit den kleinsten Teilchen auf der eigentlichen Absorption des Lichtes in den Schwefelteilchen selber beruht, und dass also hier die Schwächung des durchgehenden Lichtbündels durch diffuse Reflexion gegen die eigentliche Absorption zurücktritt. Und zwar sind bei diesen Schwefelfraktionen steil ansteigende Absorptionskurven zu ersehen, der Eigenfarbe des Schwefels, wie sie durch die Absorption der molekularen Lösung gemessen worden ist, entsprechend. Die Veränderung, die die diffuse Strahlung bei zunehmender Teilchengrösse erleidet, lässt sich nicht durch das ganze untersuchte Spektralgebiet verfolgen infolge der wahren Absorption des Schwefels. Da diese aber hauptsächlich auf die kürzeren Wellenlängen begrenzt ist, jedenfalls kleiner als 500 $\mu\mu$ kann man darauf schliessen, dass die hier gemessene „Absorption“ für

---

[1]) Ann. d. Physik **25**, 377 (1908).



Wellenlängen grösser als 500 $\mu\mu$ aus der diffusen Strahlung herrührt. Man sieht, dass die Intensität der diffusen Strahlung mit wachsender Teilchengrösse zunimmt, wie es die Rayleighschen und Mieschen Theorien fordern, und wie es auch die von W. Mecklenburg[1]) früher ausgeführte Untersuchung über die Beziehung zwischen Tyndalleffekt und Teilchengrösse kolloider Schwefellösungen bestätigt. Für die noch gröberen Solen versagt die Rayleighsche Theorie, da sie ja für Teilchen, deren Durchmesser klein, im Verhältnis zu den Wellenlängen des Lichtes aufgestellt ist. Die Miesche Theorie für die diffuse Strahlung — aus der übrigens die Rayleighsche Formel als ein Spezialfall hervorgeht — gibt uns Gelegenheit, die Gesetze der diffusen Strahlung bis in das Gebiet der sehr groben Teilchen zu verfolgen, und fordert, dass bei konstanter Konzentration die Intensität dieser Strahlung für eine bestimmte Wellenlänge von einer bestimmten Teilchengrösse abnimmt. Auch dieses wird durch Experimente im oben erwähnten Wellenlängengebiet bestätigt.

8. Über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Bei dem Aufnehmen der oben gezeichneten Absorptionskurven der Schwefelhydrosole wurden für dieselbe Lösung Absorptionskoeffizienten von beträchtlich verschiedener Grösse bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Wie die Erfahrung lehrt, und wie auch eine einfache Fehlerberechnung ergibt, wird die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten am genauesten ausfallen, wenn die Intensitäten des austretenden und einfallenden Lichtes sich zueinander wie 3 : 10 verhalten, oder vollständig befriedigend noch im Gebiete 1·5 : 10 bis 6 : 10. Es ist deshalb zweckmässig, die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen auf einen solchen Wert zu bringen, dass bei der Messung der Absorption für die verschiedenen Wellenlängen die oben erwähnte Bedingung für die Lichtintensitäten erfüllt ist. Da ja ein solches Verfahren die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraussetzt, wurde eine Prüfung der Gültigkeit dieses Gesetzes mit einigen Schwefelhydrosolen verschiedener Teilchengrösse ausgeführt.

Es wurden hierfür die Fraktionen (0·50 — 0·25), (0·14 — 0·12) und (0·10 — 0·07) benutzt, also Lösungen mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 5, 50, bzw. 160 $\mu\mu$; und zwar wurde die Lichtabsorption für die Linien $\lambda = 313$, 436 und 577—579 $\mu\mu$ gemessen. Die Kon-

[1]) Kolloid-Zeitschrift **16**, 97 (1915). Das von Mecklenburg benutzte Versuchsmaterial war gleichfalls nach dem Fraktionierungsverfahren von Odén hergestellt.



zentrationen der Lösungen verhielten sich zueinander wie 5:2·5:1. Schichtdicke = 2 cm.

Tabelle 16.

Fr (0·50 — 0·25).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·488	0·491	0·497
436	0·467	0·459	0·464
577 - 579	—	—	—

Tabelle 17.

Fr (0·14 — 0·12).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·525	0·523	0·523
436	0·462	0·454	0·485
577—579	0·102	0·099	—

Tabelle 18.

Fr (0·10 — 0·07).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·356	0·369	0·363
436	0·562	0·530	0·533
577—579	0·434	0·434	0·437

Ein Gang in den Werten der Absorptionskoeffizienten ist nicht zu finden, diese stimmen innerhalb der Fehlergrenzen, und das Beersche Gesetz scheint also für die untersuchten Lösungen gültig zu sein.

9. Folgerungen für die Frage von der Farbe disperser Schwefelsysteme anderer Herstellungsart.

Aus den Lichtabsorptionskurven, die für die möglichst monodispersen Schwefelhydrosole gefunden sind, können zuletzt noch einige Beiträge zu derjenigen Diskussion geholt werden, die von der Natur disperser Schwefelsysteme verschiedener Farbe, teils vom theoretischen, teils vom praktischen Gesichtspunkt, und zwar im Zusammenhang mit dem Ultramarinfärbungsproblem geführt worden ist. Bekanntlich ist diese Frage noch nicht klargelegt. Von Forschern, die sich damit beschäftigt haben, sind zu nennen: L. Wöhler[1]), F. Knapp[2]), C. J. Gil[3]),

[1]) Lieb. Ann. **86**, 373 (1853).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 154 (1885) und folgende Bände.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, 54 (1894).

N. Orlow[1]), Lobry de Bruyn[2]), J. Hoffmann[3]), A. Himmelbauer[4]), R. E. Liesegang[5]), Wo. Ostwald[6]), P. P. von Weimarn[7]) und P. Fenaroli[8]), und von ihnen sind disperse Schwefelsysteme von verschiedenen Farben beschrieben.

Wo. Ostwald, der in der angeführten Arbeit eine Zusammenstellung und Übersicht einer beträchtlichen Zahl der bis zum Jahre 1911 erschienenen Untersuchungen betreffs dieser Frage gegeben hat, macht darauf aufmerksam, dass das optisch eigentümliche Verhalten dieser Systeme sich am einfachsten erklären lässt durch die Annahme, dass im Spektrum des dispersen Schwefels zwei Hauptabsorptionsbänder vorhanden sind, von denen eines bei sehr grossen Wellenlängen liegt, z. B. bei den roten und gelben Schwefelsolen noch im unsichtbaren Teile des Spektrums, also im Ultrarot, und daher keinen Einfluss auf die subjektive Färbung ausübt; das zweite im grünen oder blauen Teile des Spektrums, und daher die erwähnte rote oder gelbe Farbe bewirkt. Man kann sich dann vorstellen, dass das kurzwellige Absorptionsmaximum mit steigendem Dispersitätsgrade allmählich aus dem sichtbaren Spektrum verschwindet, und dass dafür das langwellige Maximum ins Sichtbare rückt. Dieses Maximum erteilt dann den grünen, blauen und violetten Solen die charakteristische subjektive Farbe. — Gleichzeitig aber gibt es Tatsachen, die für eine andere Annahme zur Erklärung der Farbenerscheinungen der Schwefeldispersoiden spricht, und zwar für die Existenz zweier verschiedener Schwefelmodifikationen, die verschiedene Färbung bewirken.

In den letzteren Jahren hat P. P. von Weimarn[9]) sich mit der Frage von der Farbe der Schwefellösungen beschäftigt, und von ihm ist die Theorie vorgelegt worden, dass die Farbe der dispersen Schwefelsysteme mit der Frage nach der Existenz der Sulfurate zusammenhängt. Dieser Verfasser nimmt an, es können Verbindungen von dem allgemeinen Typus $[a].S_m$ gebildet werden, wo $[a]$ z. B. K_2S, SO_3, N_4S_4 usw. ist. Die Schwefelatome sind nicht sämtlich mit der gleichen

[1]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **33,** 397 (1901); Ref. C. B. 01, II, 522.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 3079 (1902).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **19,** 1089 (1906).

[4]) Kolloid-Zeitschr. **4,** 307 (1909).

[5]) Kolloid-Zeitschr. **7,** 307 (1910).

[6]) Kolloidchem. Beihefte **2,** 447 (1911).

[7]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **45,** 1868 (1913); **47,** 2177 (1915); Ref. C. B. 16, II, 445.

[8]) Kolloid-Zeitschr. **16,** 53 (1915).

[9]) Loc. cit.

Festigkeit gebunden, die Sulfurate können zerfallen, die „Desulfuratation" und die blaue Farbe, die den Sulfuraten eigentümlich ist, entsteht vor diesem Zerfall[1]). In diesen blauen Lösungen sind nach v. Weimarn Verbindungen zugegen, in denen eine besondere, wahrscheinlich ozonoide Kombination der Schwefelatome fixiert ist.

Es mögen nun die erwähnten Farbenerscheinungen aus einer besonderen Modifikation des Schwefels oder aus einer Sulfuratbildung herrühren, jedenfalls zeigen die in dieser Mitteilung vorgelegten experimentellen Tatsachen keine Übereinstimmung mit der Annahme von zwei Hauptabsorptionsbändern im Spektrum des dispersen Schwefels als Erklärungsgrund für die Farbenerscheinungen der Schwefeldispersoide, und geben also keine Stütze dafür. Im ganzen untersuchten Spektralgebiet ($\lambda = 700\ \mu\mu$ bis $\lambda = 250\ \mu\mu$) ist nur ein Absorptionsmaximum wahrzunehmen. Dieses verschiebt sich stetig bei zunehmendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen und die Absorptionskurven nähern sich zugleich stetig bis an die der molekularen Lösung des Schwefels.

Möglicherweise könnte das hypothetische zweite Absorptionsmaximum noch für die Fraktion (0·50 — 0·25) sich im Ultrarot befinden, und dieses Maximum könnte dann bei abnehmender Teilchengrösse, deren Werte zwischen etwa 5 $\mu\mu$[2]) und den Dimensionen des Schwefelmoleküls sich befinden, das Gebiet des sichtbaren Spektrums durchlaufen. Diese Annahme ist kaum wahrscheinlich; um eine Entscheidung zu treffen, wurde mit der zur Verfügung stehenden Apparatenanordnung ein Versuch ausgeführt. Die Quecksilberlampe wurde durch eine Nernstlampe ersetzt, und die Absorption der Fraktion (0·50 — 0·25) wurde für die Wellenlängen $\lambda = 800$, 900 und 1000 $\mu\mu$ bestimmt, und zwar in einer Konzentration von 7·10 g Schwefel pro Liter, also mehr als 1000mal stärker als diejenige der in den Figuren gezeichneten Lösung. Die für diese Konzentration gefundenen Absorptionskoeffizienten k und die Koeffizienten $k_{0\cdot005}$, die sich daraus berechnen lassen, werden hier mitgeteilt:

λ	k	$k_{0\cdot005}$
800	0·014	0·00001
900	0·044	0·00003
1000	0·025	0·00002

Irgendein Maximum ist also hier nicht zu finden.

[1]) In Zusammenhang mit der Abschwächung der Schwefelbindung.

[2]) Dieser Durchmesser ist für die Teilchen der Fraktion (0·50 — 0·25) nach anderer Methode bestimmt worden. Vgl. die Tabelle S. 481.

Die grünen, blauen und violetten Schwefeldispersoide lassen sich also nicht betreffend der Lichtabsorption in die untersuchten Reihen von Schwefelkolloiden einordnen, und deren Farbe ist zweifelsohne durch das Vorhandensein einer anderen Schwefelmodifikation oder einer Schwefelverbindung zu erklären.

Zusammenfassung.

1. Es wurden teils mit einem Spektrophotometer, teils mit einem Spektrographen (Quarzoptik), Thermoelement und Galvanometer die Lichtabsorptionskurven innerhalb des Spektralgebietes $\lambda = 250 - 700\ \mu\mu$ aufgenommen:

a) für eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol;

b) für Schwefelhydrosole, die nach Wackenroder und Raffo hergestellt und mittels fraktionierter Koagulation nach Odén in eine Reihe möglichst monodisperser Solen zerlegt worden waren;

c) für Schwefelhydrosole verschiedener Teilchengrösse, hergestellt nach Svedberg, v. Weimarn und Malyschew;

d) für disperse Schwefelsysteme hergestellt nach der mechanischen Methode von v. Weimarn.

2. Es wurde der Lauf der Lichtabsorptionskurven besprochen (Abschnitt 7).

3. Es wurde die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Schwefelhydrosole bewiesen.

4. Es wurden die Folgerungen aus den Messungen für die Frage von der Farbe disperser Schwefelsysteme erörtert (Abschnitt 9).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala (Schweden), Chemisches Universitätslaboratorium.
Januar 1917.

Die Oxyhaloide der alkalischen Erden.

Gleichgewichte in ternären Systemen. II.

Von

J. Milikan.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 16.)

In dem ersten Teile dieses Aufsatzes[1]) habe ich Gleichgewichte besprochen, deren Komponenten ganz unabhängig voneinander sind: jetzt werde ich einige Gleichgewichte erörtern, deren Komponenten abhängig voneinander sind. Die beabsichtigten Gleichgewichte haben als Komponenten: Wasser—Base—Säure, so dass die Reaktion:

Base + Säure → Salz + Wasser

eintritt. In diesen Gleichgewichten sind also vier Komponenten:

Wasser—Base—Säure—Salz.

Es sind aber nicht quaternäre Gleichgewichte, da von diesen vier Komponenten nur drei unabhängig voneinander sind, sondern ternäre. Wählt man als Komponenten Wasser—Base—Säure, so ist die vierte, das Salz, ganz bestimmt. Ein System mit diesen drei Komponenten ist durch Übermass Base oder Säure in zwei anderen ternären Systemen zu spalten:

1. Wasser—Base—Salz,
2. Wasser—Säure—Salz.

Gleichgewichte mit Übermass Base sind in der vorigen Abhandlung betrachtet worden; jetzt werde ich Gleichgewichte mit Übermass Säure erörtern.

Das System Wasser—$CaCl_2$—HCl.

Dieses System ist für 25° untersucht worden; Tabelle 1 ist eine Zusammenfassung der Analysen, während die Isotherme in Fig. 1 schematisch angegeben wird.

Die experimentelle Isotherme bei 25° besteht aus drei Kurven:

1. der Sättigungskurve ab von $CaCl_2 . 6H_2O = Ca_6$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . 4H_2O = Ca_4$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 59 (1916).

Tabelle 1.

System Wasser—$CaCl_2$—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % $CaCl_2$	% HCl	des Restes % $CaCl_2$	% HCl	Feste Phase
1	44·77	0	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
2	43·59	1·92	49·12	0·33	"
3	43·71	2·96	47·46	1·32	"
4	44·50	3·33	49·79	0·76	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
5	43·10	5·03	53·04	2·41	$CaCl_2 . 4H_2O$
6	38·49	9·17	—	—	"
7	36·66	10·78	52·51	3·80	"
8	34·43	12·75	50·95	4·59	"
9	34·36	12·94	51·01	4·89	"
10	27·94	20·48	51·99	5·33	"
11	28·57	21·30	60·63	2·57	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
12	28·31	21·46	45·60	10·44	"
13	28·57	21·45	60·14	3·61	"
14	27·81	21·83	51·10	11·24	$CaCl_2 . 2H_2O$

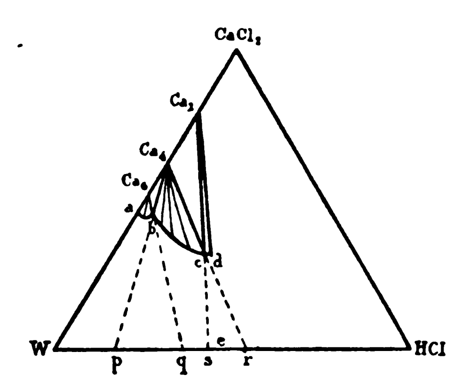


Fig. 1.

Die Sättigungskurve *cd* konnte nicht weiter bestimmt werden, da sie in das Gebiet kommt, wo der Dampfdruck der gesättigten Lösung grösser als eine Atmosphäre wird.

Wir werden durch Punkt *e* die konzentrierte Salzsäure angeben, welche ± 39 % HCl enthält. Setzt man Ca_6 allmählich mehr und mehr der Lösung *e* hinzu, dann tritt, was aus der Figur hervorgeht, erst die an $Ca_6 + Ca_4$ gesättigte Lösung *b* ein, danach eine an Ca_4 gesättigte Lösung (Kurve *bc*) und endlich eine ungesättigte Lösung.

Das Ca_6 wird sich ungeändert in Salzsäure lösen, wovon die Konzentration durch einen Punkt zwischen *W* und *q* angegeben wird; das

Ca_4 löst sich ebenso ungeändert in Salzsäure, wovon die Konzentration durch einen Punkt zwischen p und r angegeben wird.

Die Grenzkonzentrationen p und q sind 13 und 29 % HCl.

Das System Wasser—CaO—HCl.

Die graphische Darstellung.

In diesem System tritt die Reaktion ein:

$$CaO + (HCl)_2 = CaCl_2 + H_2O,$$

worin $(HCl)_2$ zwei Moleküle HCl darstellt.

Die Gleichgewichte werden mit Hilfe eines gleichschenkligen, rechteckigen Dreiecks dargestellt, dessen Eckpunkte die drei unabhängigen Komponenten CaO, HCl und H_2O darstellen. Da das $CaCl_2$ sich unter Wasserverlust aus CaO und HCl bildet, wird es durch einen Punkt ausserhalb des Komponentendreiecks dargestellt. Werden die Gleichgewichte in Molekülprozenten ausgedrückt, so können die vier Stoffe durch die Eckpunkte eines Quadrates dargestellt werden. Bei dieser Darstellungsweise soll das Quadrat, um die Gleichgewichte genau darstellen zu können, ziemlich gross gezeichnet werden.

Die Isotherme bei 25°.

In Tabelle 2 sind die Bestimmungen in Gewichtsprozenten und in Tabelle 3 in Molekülprozenten zusammengestellt. Mit Hilfe dieser Tabellen sind die schematischen Fig. 2 und 3 zu zeichnen.

Da das System Wasser—CaO—HCl aus den beiden Systemen Wasser—CaO—$CaCl_2$ und Wasser—$CaCl_2$—HCl aufzubauen ist, welche schon besprochen sind, müssen bei 25° als feste Phasen auftreten:

$$Ca(OH)_2, \quad CaCl_2.3\,CaO.16\,H_2O = D_{1.3.16},$$
$$CaCl_2.CaO.2\,H_2O = D_{1.1.2}, \quad CaCl_2.6\,H_2O = Ca_6,$$
$$CaCl_2.4\,H_2O = Ca_4 \quad \text{und} \quad CaCl_2.2\,H_2O = Ca_2.$$

Da wir die Zusammensetzung der Phasen ausdrücken durch:

$$x \text{ Mol } (HCl)_2, \quad y \text{ Mol } CaO \quad \text{und} \quad (1-x-y) \text{ Mol } H_2O,$$

stellen in Fig. 3 die Punkte $Ca(OH)_2$, Ca_6, Ca_4 und Ca_2 nicht 1 Mol $Ca(OH)_2$ dar, sondern nur $^1/_2$ Mol, bzw. $^1/_7$, $^1/_5$ und $^1/_3$ Mol dieser Verbindungen.

In beiden Figuren 2 und 3 besteht die Isotherme bei 25° aus sechs Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2.3\,CaO.16\,H_2O = D_{1.3.16}$,

3. die Sättigungskurve *cd* von $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$,
4. „ „ *de* „ $CaCl_2 . 6H_2O = Ca_6$,
5. „ „ *ef* „ $CaCl_2 . 4H_2O = Ca_4$,
6. „ „ *fg* „ $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

Tabelle 2.

System Wasser—CaO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%CaO	%HCl	%CaO	%HCl	
1	2·64	3·30	30·70	2·08	$Ca(OH)_2$
2	5·17	6·57	31·17	4·22	„
3	6·66	8·50	29·61	5·73	„
4	7·79	9·95	33·99	6·20	„
5	8·83	11·30	30·31	7·83	„
6	9·32	11·93	31·30	11·37	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	9·25	11·84	26·18	11·89	„
8	10·77	13·81	25·21	13·24	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	12·17	15·64	23·69	14·47	„
10	12·44	15·99	27·11	14·50	„
11	14·50	18·64	24·59	16·42	„
12	15·10	19·41	20·15	18·16	„
13	16·73	21·47	25·17	18·44	„
14	17·02	21·82	25·32	19·14	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	17·29	22·16	22·58	22·77	„
16	17·53	22·58	28·17	26·61	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	19·56	25·37	31·75	28·80	„
18	20·92	27·15	32·43	29·83	„
19	22·41	29·11	28·85	30·58	„
20	22·51	29·25	25·33	31·00	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	22·61	29·37	25·22	31·80	„
22	22·62	29·42	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
23	22·02	30·57	24·81	32·61	„
24	22·08	31·68	23·98	32·51	„
25	22·48	32·57	25·74	33·48	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
26	21·77	33·35	26·79	37·26	$CaCl_2 . 4H_2O$
27	19·44	34·46	—	—	„
28	18·52	34·87	26·53	38·31	„
29	17·39	35·38	25·74	37·07	„
30	17·36	35·52	25·77	38·01	„
31	14·11	38·84	26·26	39·50	„
32	14·43	40·07	30·63	42·41	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
33	14·30	40·06	29·97	40·41	„
34	14·43	40·12	30·38	43·13	„
35	14·05	40·10	25·81	44·82	$CaCl_2 . 2H_2O$

Tabelle 3.

System Wasser—CaO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung %CaO	der Lösung %$(HCl)_2$	des Restes %CaO	des Restes %$(HCl)_2$	Feste Phase
1	0·886	0·851	12·712	0·662	$Ca(OH)_2$
2	1·815	1·773	13·236	1·377	„
3	2·402	2·357	12·586	1·872	„
4	2·870	2·818	15·113	2·119	„
5	3·318	3·265	13·244	2·630	„
6	3·536	3·479	14·327	4·001	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	3·505	3·448	11·480	4·008	„
8	4·205	4·145	11·108	4·485	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	4·890	4·831	10·423	4·894	„
10	5·027	4·967	12·324	5·067	„
11	6·120	6·048	11·136	5·716	„
12	6·458	6·381	8·912	6·174	„
13	7·416	7·317	11·715	6·598	„
14	7·593	7·483	11·893	6·911	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	7·761	7·647	10·731	8·328	„
16	7·922	7·844	14·876	10·803	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	9·294	9·267	17·971	12·531	„
18	10·284	10·260	18·764	13·268	„
19	11·453	11·436	16·151	13·160	„
20	11·536	11·523	13·686	12·876	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	11·617	11·600	13·749	13·327	„
22	11·630	11·630	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
23	11·405	12·172	13·602	13·744	„
24	11·600	12·795	12·983	13·531	„
25	11·995	13·360	14·427	14·428	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
26	11·636	13·703	16·011	17·119	$CaCl_2 . 4H_2O$
27	10·264	13·986	—	—	„
28	9·727	14·079	16·040	17·805	„
29	9·077	14·197	15·355	17·458	„
30	9·074	14·273	15·451	17·704	„
31	7·411	15·681	16·091	18·607	„
32	7·723	16·487	20·817	22·157	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
33	7·641	16·456	19·560	20·275	„
34	7·728	16·517	20·811	22·713	„
35	7·490	16·434	17·017	22·717	$CaCl_2 . 2H_2O$

Die experimentelle Sättigungskurve *cd* setzt sich bis auf die Linie $H_2O - CaCl_2$ fort; doch sind auch im basischen Teile des ternären Systems Lösungen im Gleichgewichte mit Ca_6 möglich. Dazu fügt man nur sehr wenig $Ca(OH)_2$ zu einer mit Ca_6 gesättigten Lösung.

Da die Geraden, welche die Oxychloride und H_2O verbinden, die

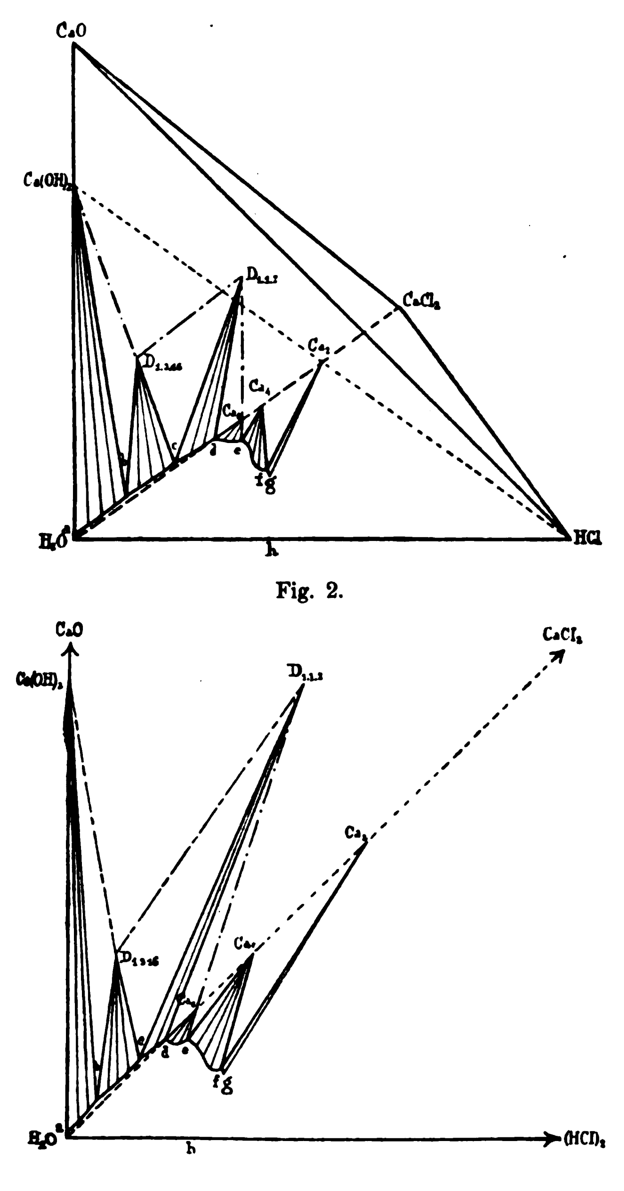


Fig. 2.

Fig. 3.

Sättigungskurven dieser Verbindungen nicht durchschneiden, folgt auch aus diesen Figuren, dass die Oxychloride $D_{1.3.16}$ und $D_{1.1.2}$ von Wasser zersetzt werden.

Es ist leicht einzusehen, was geschehen wird, wenn gasförmige

Salzsäure und festes $Ca(OH)_2$ aufeinander einwirken. Dazu ziehen wir in den Fig. 2 und 3 die Gerade $Ca(OH)_2 - HCl$, welche durch den Punkt Ca_2 gehen muss. Fügt man wenig HCl zum $Ca(OH)_2$, dann bekommt man Gemische der drei festen Stoffe $Ca(OH)_2 + D_{1.3.16} + D_{1.1.2}$. Dabei tritt die folgende Reaktion ein:

$$26\,Ca(OH)_2 + 24\,HCl \rightarrow 11\,[CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O] + [CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O].$$

Bei weiterem Salzsäurezusatz bekommt man nacheinander $D_{1.3.16} + D_{1.1.2}$ + Lösung c, $D_{1.1.2}$ + Lösung der Kurve cd und $D_{1.1.2} + Ca_6$ + Lösung d; danach verschwindet die Lösung d und bekommt man $D_{1.1.2} + Ca_6$. Jetzt wird bei weiterem Salzsäurezusatz das Ca_6 in Ca_4 dehydratiert. Aus der Figur folgt die Reaktion:

$$Ca_6 + D_{1.1.2} + HCl \rightarrow Ca_4$$

oder die gewohnte chemische Reaktionsgleichung:

$$5\,[CaCl_2 . 6H_2O] + 2\,[CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O] + 4\,HCl \rightarrow 9\,[CaCl_2 . 4H_2O].$$

Ist das Ca_6 ganz dehydratiert, so hat man das Gemisch $D_{1.1.2} + Ca_4$. Gelangt der Komplex innerhalb des Dreiecks $D_{1.1.2} - Ca_4 - Ca_2$, so tritt die Dehydratation des Ca_4 in Ca_2 auf. Die Reaktion ist:

$$Ca_4 + D_{1.1.2} + HCl \rightarrow Ca_2$$

oder:

$$CaCl_2 . 4\,H_2O + 2\,[CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O] + 4\,HCl \rightarrow 5\,[CaCl_2 . 2\,H_2O].$$

Was bei weiterem Salzsäurezusatz geschehen wird, ist aus der Figur nicht zu sehen, da die Gleichgewichte nicht weiter untersucht worden sind.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass die Reaktion:

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 . 2\,H_2O$$

nicht sofort verläuft; man bekommt nacheinander:

$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$,
$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ + Lösung c,
$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O$ + Lösung der Kurve cd,
$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O$ + Lösung d,
$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O$,
$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O + CaCl_2 . 2\,H_2O$,
und endlich: $CaCl_2 . 2\,H_2O$.

Die Bereitung des $CaCl_2 . 2\,H_2O$ aus $Ca(OH)_2$ und HCl-Gas ist also nicht so einfach, wie es scheint, was auch Göpner[1]) schon früher beobachtet hat.

[1]) Loc. cit.

Das System Wasser—$SrCl_2$—HCl.

Als feste Phasen treten in diesem System bei 25° auf: $SrCl_2 . 6H_2O = Sr_6$ und $SrCl_2 . 2H_2O = Sr_2$. Die Bestimmungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt und Fig. 4 ist ein schematisches Bild der Isotherme. Die Isotherme bei 25° hat also nur zwei Kurven:

1. die Sättigungskurve *ab* von $SrCl_2 . 6H_2O = Sr_6$,
2. „ „ *bc* „ $SrCl_2 . 2H_2O = Sr_2$.

Tabelle 4.

System Wasser—$SrCl_2$—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung °/₀ $SrCl_2$	der Lösung °/₀ HCl	des Restes °/₀ $SrCl_2$	des Restes °/₀ HCl	Feste Phase
1	35·60	0	—	—	$SrCl_2 . 6H_2O$
2	33·97	0·66	—	—	„
3	27·55	4·57	50·51	1·35	„
4	9·86	16·12	45·46	4·55	„
5	6·68	18·89	43·99	5·89	„
6	2·11	27·14	54·24	4·99	$SrCl_2 . 6H_2O + SrCl_2 . 2H_2O$
7	1·29	28·23	38·32	15·30	$SrCl_2 . 2H_2O$
8	0·13	37·66	56·17	11·81	„

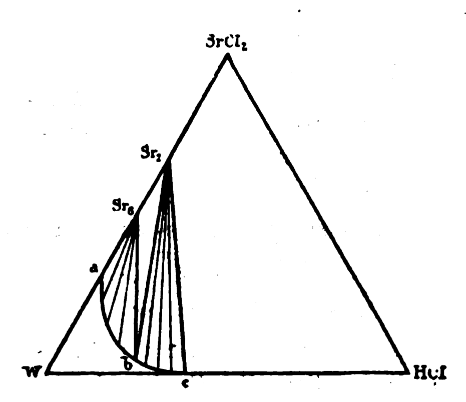


Fig. 4.

Die Kurve *bc* ist bis zum Punkte *c* bestimmt worden, wo die Dampfspannung der gesättigten Lösung ± 1 Atm. ist.

Man sieht aus der Figur, dass HCl-Gas das $CaCl_2 . 6H_2O$ sogleich in $CaCl_2 . 2H_2O$ dehydratieren wird; auch wird die starke Salzsäure (± 39 °/₀ HCl) dasselbe bewirken.

Das System Wasser—SrO—HCl bei 25°.

Dieses System ist aus den beiden Systemen Wasser—SrO—$SrCl_2$ und Wasser—$SrCl_2$—HCl aufzubauen. Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung der Analysen in Gewichtsprozenten und Tabelle 6 in Molekülprozenten. Mit Hilfe dieser Tabellen sind die Isothermen zu zeichnen; die Fig. 5 und 6 geben ein schematisches Bild davon.

Tabelle 5.

System Wasser—SrO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%SrO	%HCl	%SrO	%HCl	
1	0·85	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	9·04	5·76	28·24	2·01	„
3	15·19	10·16	28·89	4·44	„
4	22·94	15·37	35·47	12·82	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	23·06	15·46	34·45	6·35	„
6	22·88	15·33	34·18	8·15	„
7	24·15	16·40	38·09	17·88	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	23·83	16·19	30·33	17·55	„
9	23·27	16·38	—	—	$SrCl_2.6H_2O$
10	22·20	16·29	—	—	„
11	18·01	17·24	33·02	24·59	„
12	6·44	20·66	29·71	25·46	„
13	4·37	21·96	28·75	26·13	„
14	1·46	28·10	31·23	27·63	„
15	1·38	28·16	35·45	29·94	$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O$
16	0·84	28·82	25·05	32·93	$SrCl_2.2H_2O$
17	0·10	36·59	28·38	37·39	„
18	0·08	37·72	36·72	37·65	„

Bei 25° treten in diesem System als feste Phasen auf:

$$SrO.9H_2O,\quad SrCl_2.SrO.9H_2O = D_{1.1.9},\quad SrCl_2.6H_2O = Sr_6$$

und: $$SrCl_2.2H_2O = Sr_2.$$

In Fig. 6 stellt der Punkt $SrO.9H_2O$ nicht 1 Mol, sondern nur $^1/_{10}$ Mol $SrO.9H_2O$ dar; ebenso stellen die Punkte $D_{1.1.9}$, Sr_6 und Sr_2 nur $^1/_{11}$ Mol, bzw. $^1/_7$ Mol und $^1/_3$ Mol dieser Verbindungen dar. Die experimentelle Isotherme bei 25° besteht aus vier Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O$,
2. „ „ bc „ $SrCl_2.SrO.9H_2O = Sr\!<\!{Cl \atop OH}.4H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $SrCl_2.6H_2O = Sr_6$,
4. „ „ de „ $SrCl_2.2H_2O = Sr_2$.

Tabelle 6.

System Wasser—SrO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung %SrO	der Lösung %$(HCl)_2$	des Restes %SrO	des Restes %$(HCl)_2$	Feste Phase
1	0·16	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	1·78	1·61	6·53	0·66	„
3	3·31	3·15	6·90	1·51	„
4	5·74	5·46	10·10	5·19	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	5·78	5·51	8·97	2·35	„
6	5·72	5·45	9·06	3·07	„
7	6·20	5·98	12·02	8·02	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	6·13	5·92	8·54	7·02	„
9	5·91	5·91	—	—	$SrCl_2.6H_2O$
10	5·56	5·80	—	—	„
11	4·34	5·90	10·59	11·20	„
12	1·42	6·45	9·18	11·17	„
13	0·95	6·79	8·84	11·41	„
14	0·33	8·94	10·17	12·78	„
15	0·31	8·96	12·80	15·35	$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O$
16	0·23	11·02	7·99	14·92	$SrCl_2.2H_2O$
17	0·02	12·49	10·19	19·09	„
18	0·02	13·03	15·45	22·51	„

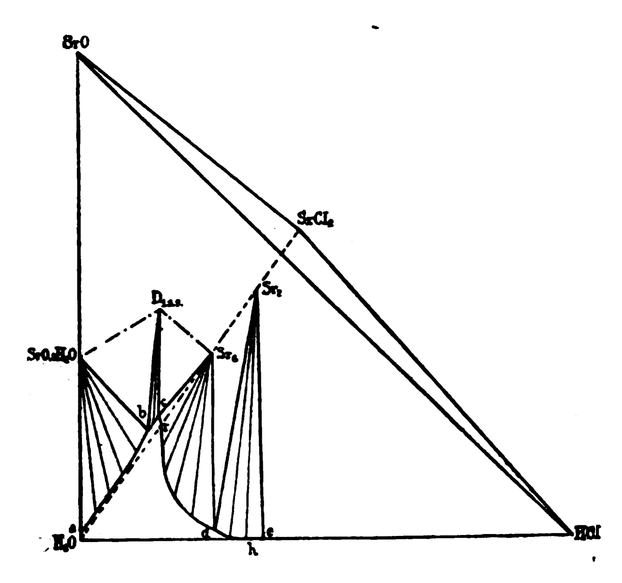


Fig. 5.

Die Sättigungskurve des Oxychlorids ist bei 25° noch klein, wird sich aber nach höheren Temperaturen ausbreiten.

Die Sättigungskurve *cd* liegt sowohl im basischen als im sauren Teile des Diagramms; beide Teile müssen natürlich den Punkt *r*, die gesättigte Lösung des $CaCl_2 . 6 H_2O$, gemein haben. Man wird nun fragen, ob die beiden Teile der Sättigungskurve in *r* kontinuierlich ineinander übergehen oder eine Ecke miteinander bilden. Die Untersuchung des Systems $H_2O—BaO—Na_2O—HCl$ von Prof. Schreinemakers[1]) zeigte, dass eine derartige experimentelle Kurve nicht kontinuierlich verläuft, sondern beim Übergang vom basischen in den sauren Teil eine Richtungsänderung eingeht. Eine theoretische Untersuchung von Hoenen[2])

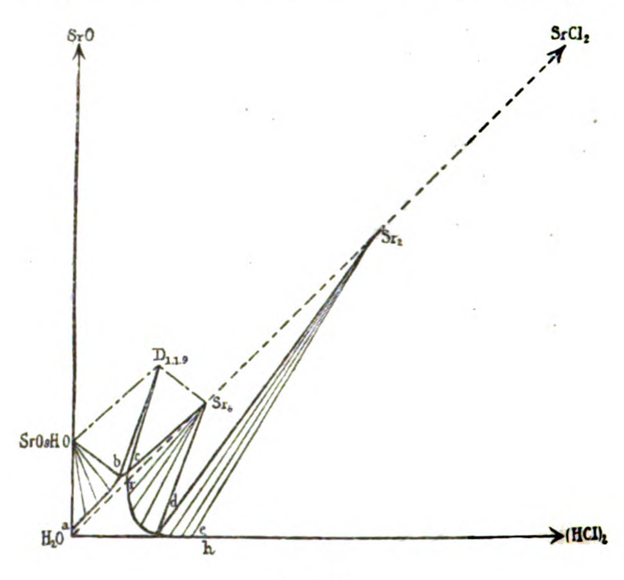


Fig. 6.

zeigte, dass, wenn auch Rücksicht genommen wird auf die sehr kleine Dissoziation des Wassers in *H*- und *OH*-Ionen, die Sättigungskurve in *r* nur eine Tangente hat, und dass zwischen beiden Teilen dieser Kurve Kontinuität bestehen muss. Wenn aber basische oder saure Salze auftreten können, ist vorher nichts über den Verlauf der experimentellen Isotherme in der Nähe des Punktes *r* zu sagen.

Wie man sieht, besitzt Fig. 5, wo die Gleichgewichte in Gewichtsprozenten dargestellt sind, im Punkte *r* eine Richtungsänderung, welche in Fig. 6 nicht mehr zum Ausdruck kommt.

Aus der Figur ist nun auch sogleich abzuleiten, wie gasförmige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 87 (1910).

[2]) Diss. Leiden 1912.

Salzsäure und $SrO.9H_2O$ aufeinander einwirken werden. Nacheinander bekommt man die folgenden Gleichgewichte:

$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O +$ Lösung b,
$SrCl_2.SrO.9H_2O +$ Lösung der Kurve bc,
$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O +$ Lösung c,
$SrCl_2.6H_2O +$ Lösung der Kurve cd,
$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O +$ Lösung d,
$SrCl_2.2H_2O +$ Lösung der Kurve de.

Das System Wasser—BaO—HCl.

Dieses System ist aus den ternären Systemen Wasser—BaO—$BaCl_2$ und Wasser—$BaCl_2$—HCl aufzubauen, welche von Schreinemakers[1]) für das quaternäre System H_2O—BaO—Na_2O—HCl bei 30° untersucht worden sind.

Tabelle 7.

System Wasser—BaO—HCl. Temperatur 30°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung °/₀ BaO	der Lösung °/₀ HCl	des Restes °/₀ BaO	des Restes °/₀ HCl	Feste Phase
1	4·99	0	—	—	$BaO.9H_2O$
2	12·38	3·77	35·41	1·37	„
3	14·01	4·49	33·97	1·90	„
4	17·18	5·98	30·86	3·42	„
5	17·90	6·32	37·06	2·66	„
6	17·98	6·34	42·47	10·78	$BaO.9H_2O + BaCl_2.BaO.5H_2O$
7	18·46	6·57	38·52	2·74	„
8	18·15	6·59	49·52	12·44	„
9	18·83	6·64	44·15	7·76	„
10	18·79	6·72	46·75	12·27	$BaCl_2.BaO.5H_2O$
11	19·07	7·51	49·60	12·91	„
12	20·32	8·47	50·46	13·37	„
13	20·72	8·75	47·79	13·02	„
14	21·93	9·60	53·64	17·07	$BaCl_2.BaO.5H_2O + BaCl_2.2H_2O$
15	21·90	9·56	56·37	23·32	„
16	21·97	9·60	54·00	25·60	$BaCl_2.2H_2O$
17	20·32	9·66	—	—	„
18	18·21	9·66	—	—	„
19	9·55	10·48	—	—	„
20	2·83	12·90	—	—	„
21	0·16	18·27	—	—	„
22	0	32·35	—	—	„
23	0	37·34	—	—	$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O$
24	0	38·63	—	—	$BaCl_2.H_2O$

[1]) Loc. cit.

Wir werden die Gleichgewichte des Systems Wasser—BaO—HCl sowohl in Gewichtsprozenten als in Molekülprozenten graphisch mittels eines rechtwinkligen Koordinatensystems darstellen. Die Bestimmungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt; mit Hilfe dieser Tabellen sind die Fig. 7 und 8 zu zeichnen.

Tabelle 8.

System Wasser—BaO—HCl. Temperatur 30°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung %BaO	der Lösung %$(HCl)_2$	des Restes %BaO	des Restes %$(HCl)_2$	Feste Phase
1	0·61	0	—	—	$BaO.9H_2O$
2	1·69	1·08	6·14	0·50	„
3	1·94	1·31	5·76	0·68	„
4	2·50	1·84	5·14	1·21	„
5	2·63	1·96	6·63	1·01	„
6	2·65	1·97	9·14	4·89	$BaO.9H_2O + BaCl_2.BaO.5H_2O$
7	2·74	2·06	7·03	1·06	„
8	2·67	2·04	8·96	4·75	„
9	2·81	2·09	9·35	3·47	„
10	2·81	2·12	11·06	6·12	$BaCl_2.BaO.5H_2O$
11	2·88	2·39	12·44	6·85	„
12	3·14	2·76	13·02	7·27	„
13	3·23	2·87	11·65	6·69	„
14	3·51	3·23	15·78	10·58	$BaCl_2.BaO.5H_2O + BaCl_2.2H_2O$
15	3·49	3·21	20·22	17·61	„
16	3·52	3·23	19·17	19·12	$BaCl_2.2H_2O$
17	3·19	3·19	—	—	„
18	2·79	3·11	—	—	„
19	1·34	3·09	—	—	„
20	0·38	3·63	—	—	„
21	0·02	5·24	—	—	„
22	—	10·56	—	—	„
23	—	12·83	—	—	$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O$
24	—	13·45	—	—	$BaCl_2.H_2O$

Als feste Phasen treten bei 30° auf:

$$BaO.9H_2O,\quad BaCl_2.BaO.5H_2O = D_{1.1.5},$$
$$BaCl_2.2H_2O = Ba_2 \quad \text{und} \quad BaCl_2.H_2O = Ba_1.$$

In Fig. 8 stellt der Punkt $BaO.9H_2O$ nur $^1/_{10}$ Mol $BaO.9H_2O$ dar; ebenso geben die Punkte $D_{1.1.5}$, Ba_2 und Ba_1 nur $^1/_7$ Mol, bzw. $^1/_3$ Mol und $^1/_2$ Mol dieser Verbindungen an.

Die Isotherme bei 30° besteht aus vier Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $BaO.9H_2O$,

2. „ „ bc „ $BaCl_2.BaO.5H_2O = Ba<^{Cl}_{OH}.2H_2O$
$= D_{1.1.5}$,

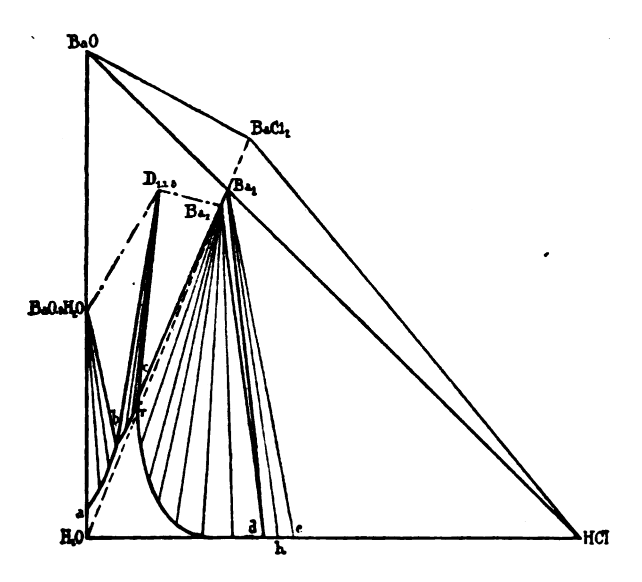


Fig. 7.

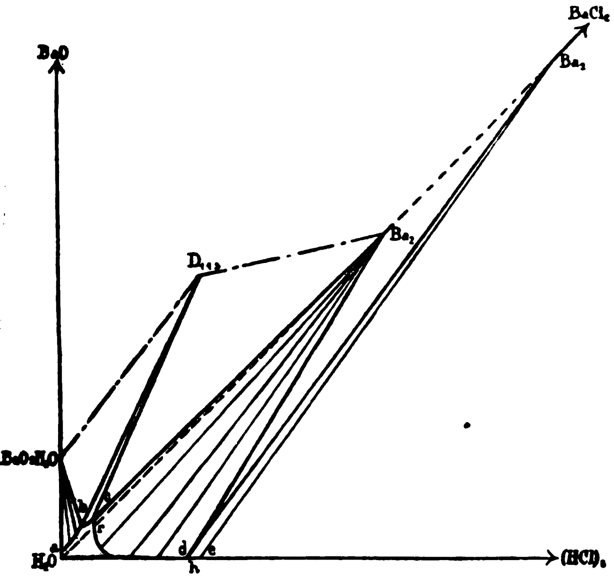


Fig. 8.

3. die Sättigungskurve *cd* von $BaCl_2 . 2H_2O = Ba_2$,
4. „ „ *de* „ $BaCl_2 . H_2O = Ba_1$.

Wie man sieht, zeigt die experimentelle Isotherme in *r* sogar keine schwache Richtungsänderung.

Da die Gerade $H_2O — D_{1.1.5}$ die Sättigungskurve *bc* des Oxychlorids $D_{1.1.5}$ nicht schneidet, wird dieses von Wasser unter Abscheidung von $BaO . 9H_2O$ zersetzt. — Auch kann man nun leicht sehen, was bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure und $BaO . 9H_2O$ geschehen wird. Dazu ziehe man nur die Gerade $BaO . 9H_2O — HCl$. Man sieht dann, dass die Reaktion:

$$BaO . 9H_2O + 2HCl \rightarrow BaCl_2 . H_2O + 9H_2O$$

nicht sogleich verläuft, denn bei der Einwirkung von HCl-Gas und $BaO . 9H_2O$ entstehen aufeinander:

$BaO . 9H_2O + BaCl_2 . BaO . 5H_2O +$ Lösung *b*,
$BaCl_2 . BaO . 5H_2O +$ Lösung der Kurve *bc*,
$BaCl_2 . BaO . 5H_2O + BaCl_2 . 2H_2O +$ Lösung *c*,
$BaCl_2 . 2H_2O +$ Lösung der Kurve *cd*,
$BaCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . H_2O +$ Lösung *d*,
$BaCl_2 . H_2O +$ Lösung der Kurve *de*.

In ähnlicher Weise geht sogleich aus der Figur hervor, wie die konzentrierte Salzsäure ($\pm$ 39 Gew.-% HCl, Punkt *h*) und $BaO . 9H_2O$ aufeinander einwirken.

Meppel, Oktober 1916.

Bücherschau.

Handbuch der physikalisch-chemischen Technik für Forscher und Techniker von K. Arndt. Mit 644 Textabbildungen. XVI + 830 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1915. Preis geh. M. 28.—.

Wenn man das vorliegende Buch gegenüber den älteren Werken, die das gleiche Thema behandeln, kennzeichnen will, so lässt sich dies mit dem Worte sagen, es ist geschichtlich oder referierend und nicht methodisch oder kritisch. Das heisst, der von dem Verfasser in den Vordergrund gestellte Gesichtspunkt der Darstellung ist der, mitzuteilen, wie das eine oder das andere Problem nach der technischen Seite von den verschiedenen Forschern behandelt und gelöst worden ist, die sich mit entsprechenden experimentellen Arbeiten beschäftigt haben. Erörterungen über grundsätzliche Fragen, die sich gerade bei dem vergleichbaren Material aufdrängen, das auf solche Weise zusammengestellt wird, finden sich nicht oder nur ausnahmsweise.

Somit handelt es sich um ein Buch, welches sich als Produkt der gegenwärtigen unzweckmässigen Büchertechnik ansehen lässt, indem seine wesentliche Bedeutung darin besteht, dass dasjenige, was man sonst an hundert verschiedenen Stellen in ebenso viel besonders gebundenen Bänden, nämlich in den Abhandlungen der verschiedenen Forscher, die in ganz verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht worden sind, suchen muss, sich hier bequem geordnet in einem und demselben entsprechend dick gewordenen Bande vorfindet.

Da nun aber schliesslich doch jeder Forscher, welcher in bezug auf irgend einen Gegenstand das Werk zu Rate gezogen hat, die ernste Arbeit nicht anders beginnen wird, als nachdem er die Originalabhandlung durchstudiert hat, in welcher der Apparat beschrieben ist, den er zu benutzen oder zu verbessern gedenkt, so würde derselbe Zweck im wesentlichen auch auf sehr viel weniger Seiten erreichbar sein, wenn die charakteristischen Gesichtspunkte der einzelnen Lösungen als Zusatz zu einem methodisch geordneten Literaturverzeichnis in Gestalt von Schlagworten gegeben worden wären.

Denn auch der Hinweis, dass man an der Hand der hier gegebenen Auszüge beurteilen könne, ob es sich lohnt, die Originalarbeit zu studieren, wäre nicht zutreffend. Es ist häufig genug in den Originalmitteilungen in Gestalt nebensächlicher Bemerkungen ungemein Wertvolles für den praktischen Experimentator enthalten, was natürlich bei der ausziehenden Bearbeitung für ein Werk wie das vorliegende, zum grössten Teil verloren gehen muss, da der Bearbeiter nicht vorauswissen kann, welche Seiten der Angelegenheit dem Leser von besonderer Wichtigkeit sind.

Da indessen bei der gegenwärtigen übel organisierten Beschaffenheit unserer wissenschaftlichen Literatur jede Abkürzung des für ihre Benutzung erforderlichen Zeitbedarfes von Wert ist, so wird man auch dem vorliegenden Buche ein gewisses Verdienst und eine entsprechende Nutzbarkeit nicht in Abrede stellen wollen. *W. O.*

Der Nachweis organischer Verbindungen. Ausgewählte Reaktionen und Verfahren von L. Rosenthaler. XVI + 1070 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1914. Preis M. 34.—.

In der Vorrede weist der Verfasser darauf hin, dass die sorgfältig durchgearbeitete Systematik, welche die analytische Chemie im anorganischen Gebiete

erreicht hat, im organischen Gebiet noch fast völlig fehlt. Das ist ganz natürlich und ist in der sehr viel grösseren Mannigfaltigkeit der zu bewältigenden Erscheinungen und nicht zum wenigsten in dem unaufhörlichen und in seinem Tempo beständig zunehmenden Zuwachs von neuem Material begründet. Nichtsdestoweniger muss, weil die Praxis dieses dringend erfordert, auch die analytische Chemie der organischen Verbindungen gepflegt werden. Wenn man auch hier nicht wie im älteren Gebiet ein solides Haus bauen wird, dessen Struktur für die Jahrhunderte berechnet ist, so wird doch etwas wie ein moderner Fabriksbau zu errichten sein, der von vornherein auf Erweiterung und Umgestaltung angelegt ist.

Dieser Arbeit hat sich der Verfasser mit trefflichem Erfolge unterzogen. Das Material ist methodisch geordnet und der Inhalt ist kurz und ohne jeden entbehrlichen Aufwand an Worten dargestellt. So findet sich in dem starken Bande ein ungemein reiches und mannigfaltiges Wissen vereinigt, über dessen Brauchbarkeit die Praxis voraussichtlich in kürzester Frist ein günstiges Urteil fällen wird. Die Umsicht, mit welcher der Verfasser seinen Gegenstand bearbeitet hat, geht beispielsweise aus der Sorgfalt hervor, mit welcher er an allen entsprechenden Stellen auf die mikroanalytischen Hilfsmittel hingewiesen hat, die insbesondere von Behrens und seinen Nachfolgern entwickelt worden sind und deren Anwendbarkeit gerade in dem Gebiet der organischen Chemie noch nicht andeutungsweise erschöpft worden ist.

So haben wir es mit einem Beitrag zu der wertvollen Sammlung zu tun, welcher innerhalb dieser nicht nur ehrenvoll seine Stellung behauptet, sondern deutlich hervorragt. *W. O.*

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift, Bd. XCII, Heft 3, S. 351 unter a) Ternäre Systeme Nr. 4 ist das Fussnotenzeichen [4]) eine Zeile höher zu schreiben, also statt:

$CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$ 20°, 35°: $CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$ 20°, 35°[4]).

Ferner auf S. 380, Zeile 7 von unten, muss es heissen:

Nur $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ und $Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2H_2O$ treten hier als Doppelsalze auf.

Zur gefl. Beachtung!

Zu seinem grossen Bedauern sieht sich der Verlag genötigt, infolge völligen Mangels an geeignetem Papier das Erscheinen der **„Zeitschrift für physikalische Chemie“** für eine hoffentlich nur kurze Zeit völlig einzustellen und ersucht Abonnenten und Mitarbeiter, hiervon Kenntnis nehmen zu wollen. Die eingegangenen, bereits abgesetzten Aufsätze werden einstweilen zurückbehalten, die noch nicht abgesetzten auf Wunsch zurückgesandt.

Herausgeber und Verleger.

Über die Photolyse des Uranylformiates.

Von

E. C. Hatt.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 17.)

Einleitung.

G. Trümpler[1]) hat wahrscheinlich gemacht, dass bei Einwirkung des Lichtes auf U^{VI} gleichzeitig eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe entstehen. Obwohl deren genaue Kennzeichnung zurzeit nicht möglich ist, so wollen wir doch, um den Gedanken festzulegen, die Annahme einführen, dass die niedere Stufe durch U^{III} und die hohe durch U^{VIII} bestimmt sei, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$5\,U^{VI} + \text{Licht} = 3\,U^{VIII} + 2\,U^{III}.$$

Die Rückverwandlung in U^{VI} scheint mit der Fluoreszenz zusammenzuhängen. Mitanwesende dritte Stoffe, die mit U^{III} oder U^{VIII} oder mit beiden reagieren, sind imstande, den stationären Zustand im Licht weitgehend zu beeinflussen, wie an der Aufhebung der Fluoreszenz und der Aufhebung und Umkehrung des Becquerel-Effektes zu erkennen ist. Der chemische Mechanismus dieser Wirkungen musste in den bekannten Photokatalysen der Uranylsalze zum Ausdruck kommen. Von diesem Gesichtspunkte aus versprach eine Untersuchung derselben interessante Aufklärungen, die möglicherweise auch auf verschiedene schwebende Fragen der allgemeinen Photochemie Licht werfen mussten. Zu diesem Zwecke unternahm ich auf Veranlassung von Prof. Baur und in unmittelbarem Anschlusse an die in G. Trümplers Arbeit am Schlusse[2]) aufgeworfenen Probleme eine Untersuchung der Zersetzung des Uranylformiates im Licht. Die Wahl fiel gerade auf das Formiat wegen der Eindeutigkeit der Reaktion. Es lag im Rahmen des vorgesteckten Zieles, die Untersuchung zu erstrecken auf den Konzentrationseinfluss, den Einfluss der Lichtstärke und denjenigen mannigfaltiger zusätzlicher Stoffe. Hierüber wird im folgenden berichtet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 449 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 454 (1915).

Es ist schon seit lange bekannt, dass gewisse organische Verbindungen bei Gegenwart von Uranylsalzen im Licht oxydiert werden. Bei der Oxydation der Ameisensäure, bzw. bei der Zersetzung des Uranylformiates, wurde von H. Schiller[1]) festgestellt, dass die Reaktion nach der Formel:

$$UO_2SO_4 + HCOOH + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + CO_2 + 2H_2O$$

verläuft. Sonst wurde die Zersetzung des Uranylformiates noch von M. Boll[2]) untersucht, mit dem Ergebnis, dass ultraviolettes Licht von $\lambda = 2536$ A.-E. keine Zersetzung bewirkt, und von G. Courtois[3]), der zum Schlusse kommt, dass Uranylformiat sich im Lichte unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt, was nach den Untersuchungen Schillers[4]), sowie nach meinen eigenen nicht zutrifft.

Experimenteller Teil.

a) Allgemeine Anordnung.

1. Lichtquellen.

Als Lichtquelle für die Mehrzahl der Versuche diente mir eine Quarzquecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau. Bei den Versuchen mit hoher Lichtstärke wurden zwei dieser Lampen angewendet. Zur Veränderung der Beleuchtungsstärke änderte ich teils die Lampenspannung, teils den Abstand von den belichteten Röhrchen. Aus diesem Grunde war es nötig, die Helligkeitswerte der Hg-Lampen in Abhängigkeit von der Belastung zu bestimmen.

Die Photometrierung fand in einem Laboratorium des eidg. Physikgebäudes statt, und ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Schweitzer und Herrn Privatdozenten Dr. Piccard, die mir in zuvorkommender Weise das Laboratorium sowie die benötigten Messinstrumente zur Verfügung stellten, meinen besten Dank aussprechen.

Der Versuchsgang war der gleiche, wie der von Küch und Retschinsky[5]) bei der Photometrierung einer ähnlichen Lampe befolgte. Es wurde zunächst eine Metallfadenlampe (100kerzige Halbwattlampe für 110 Volt) mit der Amylazetatlampe nach Hefner-Alteneck photometriert, hierauf eine bei konstanter Spannung brennende Hg-Lampe mit der Metallfadenlampe verglichen. Diese Hg-Lampe diente nun als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).
[2]) L'évolution photochimique des électrolytes. Thèse (Paris 1914). S. 80.
[3]) Compt. rend. **158**, 1511 I. (1914).
[4]) Loc. cit.
[5]) Ann. d. Phys. [4] **20**, 563 (1906).

Vergleichslampe für die zweite, an welcher man verschiedene Spannungen anlegte. Die Länge der Photometerbank betrug 575 cm, als Photometer wurde die Konstruktion nach Lummer-Brodhun in der Ausführungsform von Schmidt und Haentsch verwendet.

Für die erste Lampe wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 1.

Volt	Ampère	Watt	H. K.	Watt/H. K.
21	2·1	44	23·8	1·91
25	2·3	58	31·0	1·87
30	2·9	87	52·2	1·66
38	3·1	118	92·3	1·28
46	3·1	143	132	1·09
52	3·1	162	205	0·78
60	3·1	186	280	0·66
68	3·0	204	395	0·52
76	2·9	221	503	0·44
81	2·9	235	594	0·39
84·5	2·9	246	691	0·36
88	2·95	260	800	0·33
92	3·0	276	900	0·31

Hierauf wurde Lampe 1 als Vergleichslampe verwendet und für Lampe 2 folgende Werte erhalten:

Tabelle 2.

Volt	Ampère	Watt	H. K.	Watt/H. K.
21	2·4	50	24	2·08
27	2·95	80	42	1·88
30	3·0	90	58	1·55
34	3·05	104	74	1·40
43	3·05	131	120	1·09
47	3·05	143	154	0·93
52	3·05	159	201	0·79
57	3·05	174	257	0·68
63	3·05	192	365	0·52
70	3·05	214	492	0·43
76	3·0	228	585	0·39
82·5	3·0	248	704	0·35
87·5	3·0	263	760	0·34

Bei dem Vergleich der Hefnerlampe mit der Metallfadenlampe scheint erstere oranges und letztere grünes Licht auszusenden, und beim Vergleich der Metallfadenlampe mit der *Hg*-Lampe scheint ebenfalls das Quecksilberlicht grün und das Licht der Glühlampe orange.

Beides erschwert den Vergleich der Helligkeiten und bedingt subjektive Fehler infolge der persönlichen Farbenempfindlichkeit des Beobachters, so dass die Messungen nur etwa auf $\mp 5\%$ genau sein dürften. Die relativen Helligkeitswerte der *Hg*-Lampe bei den verschiedenen Spannungen sind offensichtlich viel genauer, ca. $\mp 1\%$, da der absolute Fehler bei allen Werten annähernd der gleiche ist. Der Kurvenverlauf stimmt mit dem von Küch und Retschinsky[1]) im allgemeinen gut überein.

Die von M. Boll[2]) für die Abhängigkeit des Wattverbrauches der von ihm benutzten *Hg*-Lampe von der Elektrodenspannung aufgestellte Formel:

$$\text{Volt} = 0{\cdot}175 \text{ Watt} + 20$$

lässt sich nicht, wie Boll glaubt, für jede beliebige *Hg*-Lampe bei jeder beliebigen Spannung verallgemeinern. Die obige Formel ist sowohl nach meinen Messungen, wie nach denen von Küch und Retschinsky nur für eine bestimmte Spannung richtig, und ergibt für niedere Belastung der Lampe zu grosse, für hohe Belastung zu kleine Spannungswerte.

Bei einigen Messungen wurde als Lichtquelle eine 3000kerzige Halbwattlampe der Firma Philips-Holland verwendet. Diese Glühlampe wurde, um ein gleichmässigeres Licht zu erhalten, statt mit der Normalspannung von 210 Volt nur mit 196 Volt belastet, und ihre Helligkeit bei dieser Spannung betrug nach den Angaben der Fabrik 2380 H. K. in horizontaler Richtung $\mp 30°$.

Bei einem grösseren Teil der Versuche wurde das direkte Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet. Die Versuche fanden nur an wolkenlosen Tagen zur Zeit der grössten Sonnenhöhe statt, und wurden kaum durch die Helligkeitsschwankungen, die durch den Wasserdampf- und Staubgehalt der Atmosphäre verursacht werden, beeinflusst, wie Vergleichsversuche es beweisen. Photometriert wurde das Sonnenlicht mit einem Chlorsilberpapierphotometer (Wynne Infaillible Photometer), und die Schwärzungsdauer mit derjenigen der hochkerzigen Glühlampe verglichen, da nach Bunsen und Roscoe[3]) die Schwärzungsdauer von Chlorsilber umgekehrt proportional der Beleuchtungsstärke ist. Die auf diese Weise berechnete Beleuchtungsstärke betrug 500000 Lux[4]). Dieser

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. S. 52 und Compt. rend. **156**, 314 I. (1913).

[3]) Ann. d. Phys. **117**, 536 (1862).

[4]) C. Dorno, Studie über Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig 1911, S. 104—105, gibt als Helligkeitswerte der gesamten, bzw. blauvioletten Sonnen-

Wert gibt natürlich nur das Verhältnis der auf Chlorsilberpapier wirkenden Strahlen in den beiden Lichtquellen an.

Da sowohl die Glühlampe, wie auch die Hg-Lampe nicht punktförmig sind, sondern eine lineare Ausdehnung haben, so gilt für sie bei Berechnung der Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke von der Entfernung der Lampe die Formel[1]):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2 \,.\, \mathrm{arctg}\, \frac{x}{r_1}}{r_1 \,.\, \mathrm{arctg}\, \frac{x}{r_2}},$$

wo x die halbe Länge des Lichtbogens ist und r der Abstand. Bei der in beiden Fällen vorliegenden linearen Ausdehnung der Lichtquelle von 6 cm wird bei grösseren Entfernungen als 45 cm der Wert von:

$$r_2 \,.\, \mathrm{arctg}\, \frac{x}{r_1}, \quad \text{bzw.} \quad r_1 \,.\, \mathrm{arctg}\, \frac{x}{r_2}$$

so angenähert gleich demjenigen von r_2^2, bzw. r_1^2, dass die Formel für die punktförmige Lichtquelle:

$$I_1 : I_2 = r_2^2 : r_1^2$$

hinreichend richtig wird.

2. Herstellung der Stammlösungen.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen verwendet:

A. Uranylsulfatlösung.

165 g Uranylsulfat (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) wurden zu 3800 ccm in 2-norm. H_2SO_4 gelöst. Die Lösung wurde nach der Methode von Pulman-Titlestad[2]) analysiert wie folgt:

Je 1 ccm der Lösung wurde in einen 100 ccm fassenden Stehkolben aus Jenaer Glas gegeben, und hierzu 10 ccm Schwefelsäure 1 : 4 Vol.-Teile und ca. 5 g reines granuliertes Zink. Der Kolben wurde unter 45° in eine Klammer eingespannt und über eine kleine Flamme zum Sieden erhitzt. Hierauf dreht man die Flamme etwas herunter, und man erhitzt solange, bis die Flüssigkeit eine olivgrüne Farbe angenommen hat. Man kühlt dann den Kolben mit Wasser ab, und schüttelt ihn bis die olive Farbe in hellgrün umschlägt. Die olive Farbe rührt

strahlung für die gleiche Jahreszeit 150000, bzw. 2000000 Lux, verglichen mit der gesamten, bzw. blauvioletten Strahlung der Hefnerlampe.

[1]) G. Trümpler, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 395 (1915).

[2]) N. Titlestad, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 259 (1910).



von U^{III}-Salzen her, die an der Luft sehr leicht zu U^{IV}-Salzen oxydiert werden. Zwar ist das Schütteln der Lösung an der Luft nicht absolut genau, da entweder noch etwas U^{III} in der Lösung sein kann, oder auch bereits ein wenig U^{IV} zu U^{VI} oxydiert sein kann, doch trifft man den stöchiometrischen Punkt immerhin ziemlich genau, wenn man eine grössere Anzahl von Bestimmungen ausführt, und das Mittel daraus nimmt, wie das sofort anzuführende Beispiel zeigt. Die hellgrüne Lösung wird in ein Becherglas gegeben, der Kolben zweimal mit H_2SO_4 1 : 4 Vol.-Teile ausgespült und mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ auf Farbenumschlag titriert.

1 ccm reduzierte UO_2SO_4-Lösung verbraucht $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$	14·10 ccm
	14·05 „
	13·70 „
	14·20 „
	13·70 „
	13·75 „
	14·10 „
	14·20 „
	13·70 „
	13·90 „
$^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ im Mittel	13·94 ccm

Der Titerfaktor der angewendeten Permanganatlösung betrug 0·9062, so dass 1 ccm der Uranylsulfatlösung:

$$13·94 \,.\, 0·9062 \,.\, 0·001833 = 0·023154 \text{ g } UO_2SO_4$$

enthielt. Die Lösung war danach:

0·063166-normal.

Für die spätere Verwendung der Uranylsulfatlösung, die weiter unten mit UO_2SO_4 bezeichnet wird, spielt die Unsicherheit der Gehaltsbestimmung, die höchstens $\mp 2\,\%$ beträgt, keine Rolle.

B. Uranosulfatlösung.

43 g Uranylsulfat (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) wurden in einem Liter $^1/_1$-norm. H_2SO_4 gelöst, und die Lösung in ein Becherglas gegeben. In das Becherglas kam eine Tonzelle mit $^1/_1$-norm. H_2SO_4 als Anolyt und ein Platinblech von 6 . 2·5 cm als Anode. Kathode war ein Platinblech von 64 qcm. Es wurde nun 48 Stunden lang bei einer Stromstärke von 1 Amp. elektrolysiert, wobei man das Ende der Reduktion an der Wasserstoffentwicklung bemerkt. Die dunkelgrüne Ka-

thodenflüssigkeit wird in einer lichtdichten Bürettenflasche unter Wasserstoffdruck aufbewahrt.

Die Gehaltsbestimmung geschieht durch Titration mit $KMnO_4$ und ist vollständig genau, wie folgendes Beispiel zeigt:

10 ccm der Lösung + 10 ccm H_2SO_4 1 : 4 Vol.-Teile verbrauchen
17·56 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$. $F = 0{\cdot}9270$
17·56 „
17·55 „
17·57 „

Im Mittel 17·56 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$

17·56 . 0·9270 . 0·02152 = 0·3503 g $U(SO_4)_2$ in 10 ccm.

Die Lösung ist demnach: 0·08137-normal.

C. Ameisensäure.

Die normale Ameisensäure wurde je nach Bedarf durch Verdünnen von reiner 90 %iger Ameisensäure (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) mit destilliertem Wasser und genauem Einstellen auf normal durch Titration mit $NaOH$, in Mengen von je 1 Liter hergestellt. Diese normale Ameisensäure wird in der Folge kurz mit $HCOOH$ bezeichnet.

3. Versuchsanordnung und Analysengang.

Die von mir angewendete Versuchsanordnung war folgende:

Eine Lösung von Uranylsulfat in verdünnter Schwefelsäure wurde mit einem gemessenen Überschuss von Ameisensäure versetzt und unter Luftabschluss belichtet. Da die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure sowie diejenige der verbrauchten Ameisensäure auf experimentelle Schwierigkeiten stiess, so wurde die Menge des gebildeten Uranosalzes, die ihnen nach den erwähnten Untersuchungen H. Schillers proportional ist, gemessen.

Um die Photolyse zu untersuchen, kann man entweder die entwickelte Kohlensäure gasometrisch messen, oder das Uranosalz titrieren. Vorversuche über die Gasentwicklung zeigten, dass dieselbe wegen unkontrollierbaren Übersättigungen und auch wegen veränderlicher Löslichkeit der Kohlensäure nicht mit der nötigen Gleichmässigkeit vor sich geht. Daher ist der zweite Weg beschritten worden, und es war der allgemeine Gang der Versuche folgender: In den mit CO_2 gefüllten Reagensröhren (160 mm lang und 16 mm Durchmesser) wurde mit einer Pipette je 10 ccm der kurz vorher gemischten Uranylsulfatlösung + Ameisensäure gegeben, und die Röhren sodann am Ge-

bläse zugeschmolzen und bis zu ihrer Belichtung unter Lichtabschluss aufbewahrt. Wurden die Röhren senkrecht aufgestellt, so bot die enthaltene Flüssigkeitsmenge einem horizontalen Lichtstrahl eine Fläche von 10 qcm zur Belichtung dar. Die Analyse des Rohrinhaltes geschah nach einer eigens von mir ausgearbeiteten Methode, da die von H. Schiller[1]) angegebene Titrationsmethode sich für meine Zwecke als nicht genügend scharf erwies. Ich verfuhr wie folgt:

In eine Trichterröhre mit Hahn, deren weiter Teil eine Länge von 25 cm auf einen Durchmesser von 42 mm aufweist, kommen zwei 8—10 mm hohe Schichten von Goochtiegelasbest, die zwischen drei perforierten Porzellanplatten gelagert sind. Auf der obersten Siebplatte gibt man etwas ganz fein aufgeschwemmten Asbest, saugt ihn fest und gibt darüber eine 3 cm hohe Schicht Glaskugeln von 8 mm Durchmesser, die verhindern sollen, dass der Asbest beim Eingeben der Flüssigkeit wieder aufgeschwemmt wird. Die Röhre wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen weite Bohrung ein ca. 8 mm weites Glasrohr geht, und durch dessen enge Bohrung die Wasserstoffzuleitungsröhre geführt ist. An die Trichterröhre ist unten ein Saugkolben von 400 bis 500 ccm Inhalt angeschlossen (vgl. Fig. 1).

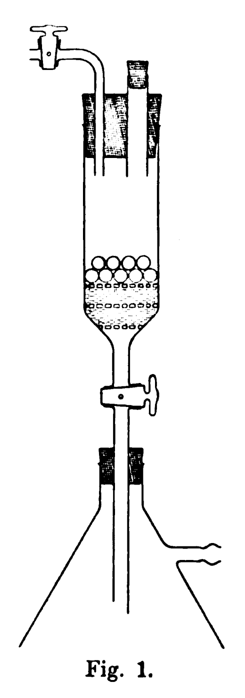


Fig. 1.

In die Röhre gibt man mittels eines Trichters durch das weite Glasrohr 100—150 ccm $^1/_5$-mol. Ammoniumazetatlösung und 15—20 ccm Natriumphosphatlösung ($^1/_{10}$-mol.), hierauf die zu analysierende Uranlösung, die höchstens $^1/_{10}$-norm. an Uran, gelöst in 10 ccm $^2/_1$-norm. oder schwächerer Säure, ist. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag von einem Gemisch von gelbgrünem Uranylammoniumphosphat und blaugrünem Uranophosphat, der abgesaugt und zweimal mit je 50 ccm $^1/_{10}$-mol. Ammoniumazetatlösung ausgewaschen wird. Vor dem Absaugen hat man das weite Glasrohr mit einem Gummistopfen verschlossen, nachdem man die über der Flüssigkeit befindliche Luft mittels Wasserstoff vertrieben hat. Ebenso geschieht das weitere Auswaschen, Absaugen usw. unter Wasserstoff, um die Oxydation des U^{IV} zu U^{VI} zu verhindern. Hierauf gibt man 20 ccm H_2SO_4 1 : 4 hinzu, lässt drei Minuten stehen, saugt ab und wäscht zweimal mit je 20 ccm H_2SO_4 1 : 4 nach. Die

[1]) Dissertation, S. 62, Braunschweig 1912.

abfiltrierte Schwefelsäure, die sämtliches Uran gelöst enthält, wird mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ auf Farbenumschlag titriert, und der Uranosalzgehalt nach der Formel berechnet:

$$5\,U(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 5\,UO_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4,$$

hieraus folgt:

$$1 \text{ ccm } ^1/_{100}\text{-norm. } KMnO_4 = 0{\cdot}0011925 \text{ g Uran als } U^{IV}.$$

Wichtig ist das Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Ammoniumazetatlösung, sowie das Auflösen desselben in ziemlich starker Schwefelsäure, wie folgende Versuche zeigen:

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag

1 mal	ausgewaschen	verbrauchen	18·60	ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„	„	„	18·52	„	„	„
2 mal	„	„	17·81	„	„	„
„	„	„	17·79	„	„	„
3 mal	„	„	17·79	„	„	„
„	„	„	17·80	„	„	„

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag in $^2/_1$-norm. H_2SO_4 aufgelöst und

1 mal mit $^2/_1$-norm. H_2SO_4 gewaschen verbrauchen	15·20	ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„ „ „ „ und 1 mal mit H_2SO_4 1:4 gewaschen verbrauchen	17·60	„	„	„

1 ccm $U(SO_4)_2$ + 1 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ gefällt und der Niederschlag in H_2SO_4 1:4 aufgelöst und

2 mal	mit	H_2SO_4 1:4	gewaschen	verbrauchen	17·80	ccm	$^1/_{100}$-norm.	$KMnO_4$
„	„	„	„	„	17·80	„	„	„
„	„	„	„	„	17·81	„	„	„
„	„	„	„	„	17·79	„	„	„
„	„	„	„	„	17·81	„	„	„

Obige Resultate beweisen die Brauchbarkeit der Methode, die bei sämtlichen Bestimmungen von Uranosalz neben Ameisensäure bei den folgenden Versuchen angewendet wurde.

Beim Titrieren von Uranosalz mit $KMnO_4$ ist zu bemerken, dass die anfangs dunkelgrüne Lösung beim Zugeben von $KMnO_4$ zunächst immer heller bis nahezu farblos wird, und erst bei weiterer Zugabe von $KMnO_4$ allmählich die gelbgrüne Farbe der Uranylsalze zeigt. Vielleicht ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass die Farbe der U^{IV}- und Mn^{II}-Salze ungefähr komplementär ist.

b) Versuche mit Uranylsulfat + Ameisensäure.

1. Vorversuche.

Durch Belichten bei Tageslicht von Uranylformiatlösungen in Gärungsröhrchen der gebräuchlichen Form, habe ich durch Messung der Gasentwicklung in mehreren Versuchsreihen zunächst festgestellt, dass die Geschwindigkeit in verdünnter Lösung sowohl mit der Konzentration des Uranylsulfates, wie mit derjenigen der Ameisensäure anwächst, und in roher Annäherung beiden proportional ist. Sodann fand lich, dass Lösungen von Urantrioxyd in starker (30 %iger) Ameisensäure für sich mehrmals empfindlicher sind als bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumformiat. Dagegen macht es keinen fühlbaren Unterschied, ob zu einer schwefelsauren Lösung von Uranylsulfat freie Ameisensäure oder deren Natriumsalz hinzugefügt wird. Löst man Natriumuranat in 30 %iger Ameisensäure auf, so ist die Lösung weniger empfindlich, als wenn an Stelle des Uranats eine schwefelsaure Lösung von Uranylsulfat genommen wird. Geht man zu ganz starken Lösungen von Ameisensäure über, bis 90 % Ameisensäure, so nimmt die Lichtempfindlichkeit ab.

Was die Fluoreszenz der gemischten Lösungen anbelangt, so ist zu bemerken, dass Schwefelsäure dieselbe erhöht und Ameisensäure herabdrückt, und dass sie während der Zersetzung im Licht allmählich verschwindet. Der folgende Versuch liefert ein Beispiel:

Es wurden folgende Lösungen hergestellt und auf ihre Fluoreszenz untersucht:

I.	1 ccm	UO_2SO_4	+ 1 ccm	$^1/_5$-norm.	H_2SO_4	+ 13 ccm	$HCOOH$
II.	1 „	„	+ 2 „	„	„	+ 12 „	„
III.	1 „	„	+ 5 „	„	„	+ 9 „	„
IV.	1 „	„	+ 10 „	„	„	+ 4 „	„

Hierbei zeigte sich, dass die Lösungen I. und II. nicht fluoreszierten, die Lösung III. schwach, und die Lösung IV. ziemlich stark fluoreszierte.

Die Lösungen werden nun alle in Gärungsröhrchen eingefüllt und 15 Minuten lang belichtet. Nach dieser Belichtung bei direktem Sonnensicht zeigten die Lösungen I., II. und III. keine Fluoreszenz, bei IV. war ein schwacher Schein zu bemerken, der möglicherweise noch Fluoreszenz war. Nun wurden die Lösungen noch weitere 30 Minuten belichtet, und nach dieser Zeit war nirgends mehr Fluoreszenz zu beobachten.

2. Versuche über den Konzentrationseinfluss.

Zuerst wollte ich den Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit studieren. Zu diesem Zwecke belichtete ich eine Serie von zwölf unter CO_2 zugeschmolzenen Reagensröhren, die je 5 ccm UO_2SO_4 und 5 ccm $HCOOH$ enthielten, in 50 cm Abstand, der mit 196 Volt brennenden Glühlampe. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde ein Röhrchen aus dem Gestell herausgenommen und in der oben angegebenen Weise der Uranosulfatgehalt mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ titriert. In der folgenden Tabelle 3 findet man in der ersten Reihe die Ordnungsnummer der Röhrchen, in der zweiten die Belichtungszeit in Stunden, in der dritten die verbrauchte Menge $KMnO_4$ in ccm, in der vierten den Umsatz in Prozenten des Gesamtumsatzes. Diese Einteilung ist auch in den folgenden Tabellen beibehalten worden.

Tabelle 3.

Versuch 1.

Glühlampe 2380 H. K. Abstand 50 cm. $E = 9560$ Lux.

5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$.

1	2	3·5	5·5
2	4·25	6·3	10·0
3	6·25	8·7	13·8
4	17	16·0	25·4
5	20	17·7	28·0
6	41	27·3	43·2
7	48	29·9	47·5
8	65	35·2	55·7
9	74·5	37·0	58·5
10	96	41·2	65·0
11	113	43·5	69·0
12	146	46·7	74·0

Trägt man die verbrauchten Mengen $KMnO_4$ auf der Ordinate und die entsprechenden Zeiten auf der Abszisse eines Achsenkreuzes ab, so erhält man die in Fig. 2, Kurve 1 wiedergegebene Umsatz-Zeitkurve, weiterhin als $c-t$-Kurven bezeichnet (c = Konzentration, t = Zeit).

Nun wurde der gleiche Versuch wiederholt, mit der Abänderung, dass nur 2·5 ccm UO_2SO_4 und 5 ccm $HCOOH$ in jedes Röhrchen eingegeben wurde und mit 2·5 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4 auf 10 ccm aufgefüllt wurde, um die gleiche H_2SO_4-Konzentration wie in Versuch 1 zu haben. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Versuch 2.

Glühlampe 2380 H. K. Abstand 50 cm. $E = 9560$ Lux.
5 ccm $HCOOH$ + 2·5 ccm UO_2SO_4 + 2·5 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4.

1	2	2·7	8·5
2	5	5·9	18·6
3	8	8·1	25·5
4	17	14·0	44·2
5	30	20·5	64·8
6	48	25·2	79·5
7	56	26·2	83·0
8	72	28·7	90·5
9	78	29·7	94·0

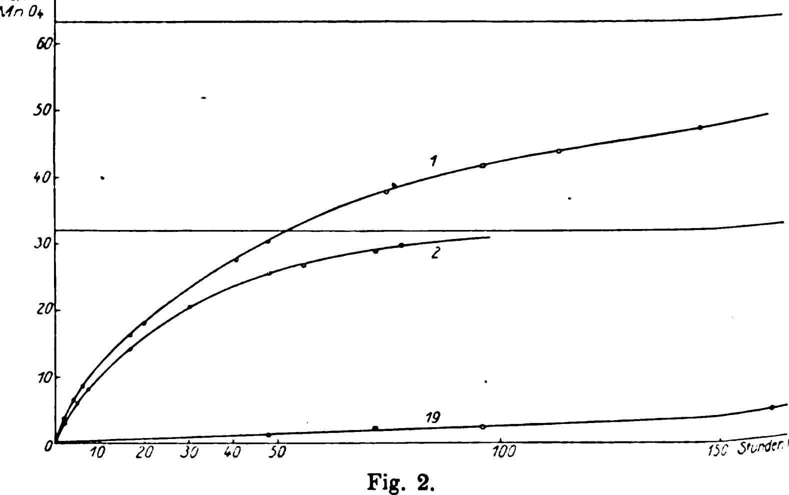


Fig. 2.

Die entsprechende $c-t$-Kurve ist in Fig. 2, Kurve 2 wiedergegeben.

Betrachten wir diese beiden Kurven, so bemerken wir zunächst, dass die R. G. nicht konstant ist, sondern am Anfang schnell, gegen Ende immer langsamer abnimmt, so dass die Kurve am Schlusse fast asymptotisch mit der Linie von totalem Umsatz verläuft. Dies tritt besonders beim Versuch mit kleinerer Uranylsalzkonzentration hervor, der bis zu 94 % des Gesamtumsatzes geführt wurde.

Die Gestalt der Kurve ist überaus merkwürdig. Vergleicht man die Anfangsgeschwindigkeiten der Versuche 1 und 2, so sieht man, dass beide zwar nicht gleich gross erscheinen, aber doch als annähernd gleich zu betrachten sind mit Rücksicht auf die Unsicherheit in der graphischen Bestimmung der momentanen Anfangsgeschwindigkeit. Wir

können also sagen, dass in einem Konzentrationsintervall, das dem halben Umsatz in Versuch 1 entspricht, die Lichtabsorption praktisch vollständig bleibt. Ist die umgesetzte Menge, wie dies für die Mehrzahl der photochemischen Reaktionen zutrifft, dem absorbierten Licht proportional, so wäre danach zu erwarten, dass die $c-t$-Kurve mindestens bis zu 50 % Umsatz geradlinig verlaufen würde. Da sie dies nicht tut, vielmehr die R. G. sofort weit stärker abnimmt, so muss auf einen verzögernden Einfluss des Reaktionsproduktes, nämlich des Uranosalzes, geschlossen werden. Dieser Einfluss wird zum Teil in einer Schirmwirkung, hervorgebracht durch die Uranosalzabsorption, bestehen; er ist aber viel grösser, als dass er dadurch allein erklärt werden könnte.

Um dies zu untersuchen, tragen wir auf der Ordinate eines Achsenkreuzes die R. G. bei bestimmten Konzentrationen auf und auf der Abszisse die zugehörigen Konzentrationen. Um diese $v-c$-Kurven, wie ich sie nennen will (v = Geschwindigkeit, c = Konzentration), zu konstruieren, entnehme ich hier, wie auch stets im folgenden, aus der $c-t$-Kurve bei den folgenden Titern, bzw. Umsätzen die Momentangeschwindigkeiten:

bei	1	ccm	$^1/_{100}$-norm.	Lösung	entsprechend	1·58	% des	Gesamtumsatzes
„	2·5	„	„	„	„	3·96	„ „	„
„	5	„	„	„	„	7·92	„ „	„
„	10	„	„	„	„	15·8	„ „	„
„	15	„	„	„	„	23·7	„ „	„
„	20	„	„	„	„	31·6	„ „	„
„	25	„	„	„	„	39·6	„ „	„
„	30	„	„	„	„	47·5	„ „	„
„	35	„	„	„	„	55·4	„ „	„
„	40	„	„	„	„	63·3	„ „	„
„	45	„	„	„	„	71·2	„ „	„
„	50	„	„	„	„	79·2	„ „	„
„	55	„	„	„	„	87·0	„ „	„
„	60	„	„	„	„	95·0	„ „	„

Es wird z. B. für die R. G. bei 10 ccm Umsatz aus der Kurve ($c-t$-Kurve) die Zeit abgelesen, die zwischen 5 und 15 ccm Umsatz verstrichen ist, und die mittlere Geschwindigkeit in diesem Abschnitt als momentane R. G. bei 10 ccm Umsatz angenommen. Fig. 3 gibt diese $v-c$-Kurven der beiden obigen Versuche an, die Kurve 1 bezieht sich auf Versuch 1 und die Kurve 2 auf Versuch 2.

Aus diesen Kurven können wir ersehen, dass die R. G. nicht proportional der Konzentration des Uranylsulfates ist, sonst müssten wir

eine gerade, auf Konzentration 63·16 bzw. 31·6 zustrebende Linie haben. Wir bemerken, dass die R. G. hauptsächlich zu Beginn des Versuches sehr stark fällt. Würde nun diese Erscheinung nur auf die Absorption des Lichtes durch das gebildete Uranosalz beruhen, so müsste die R. G. bei 5 ccm Umsatz fünfmal kleiner sein als bei 1 ccm Umsatz, weil die Konzentration des Uranosalzes in diesem Zeitabschnitt sich verfünffacht hat. Wir bemerken aber nur eine Abnahme der R. G. von 2·1 ccm/Stunde auf 1·14 ccm/Stunde beim ersten Versuch, bzw. von

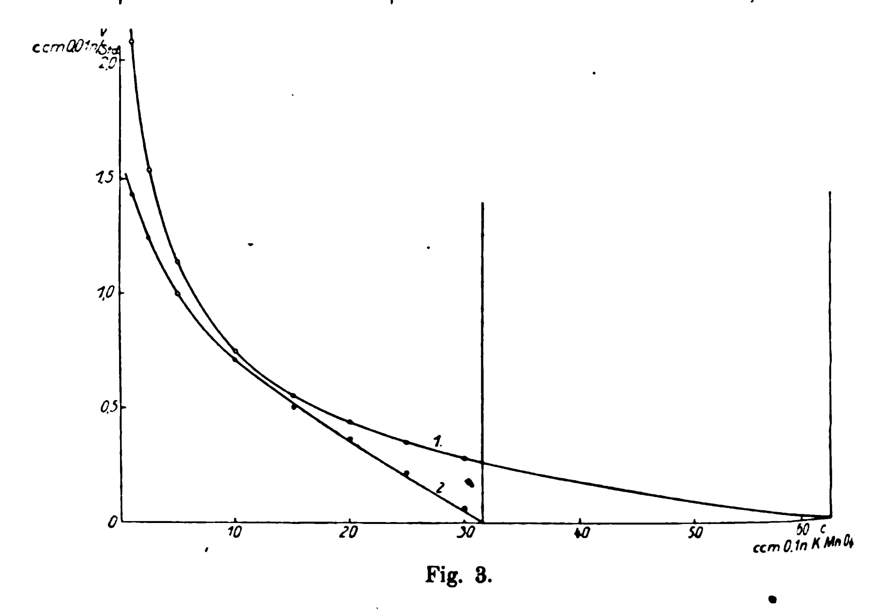


Fig. 3.

1·43 ccm/Stunde auf 1·00 ccm/Stunde beim zweiten Versuch, also Abnahmen der R. G. um 46 %, bzw. 30 %. Dieses Ergebnis zwingt dazu, die Abnahme der R. G. zum grössten Teil auf eine chemisch verlangsamende Wirkung des Uranosalzes zurückzuführen. Dabei zeigt sich noch weiter, dass die ersten auftretenden Mengen von U^{IV} verhältnismässig stärker wirken als die späteren.

3. Versuche über den Einfluss der Lichtstärke.

Demnächst war es von Interesse, den Einfluss der Lichtstärke auf die R. G. zu verfolgen. Zunächst wurden Versuche mit der *Hg*-Lampe gemacht. Als Lösung nahm ich die gleiche wie bei Versuch 1: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in den folgenden Tabellen 5—11 wiedergegeben, nach Beleuchtungsstärken geordnet.

Tabelle 5.

Versuch 3.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 300 cm. E = 55 Lux.

1	12	0·65	1·0
2	24	1·1	1·6
3	36	1·7	2·7
4	45	2·4	3·8
5	60	2·6	4·1
6	72	3·4	5·4
7	84	4·1	6·5
8	100	4·5	7·1
9	120	5·5	8·7
10	160	7·1	11·2
11	181	7·7	12·2
12	190	8·0	12·6
13	200	8·2	13·0

Tabelle 6.

Versuch 4.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 170 cm. E = 173 Lux.

1	6	1·0	1·6
2	12	2·0	3·2
3	25	4·0	6·3
4	31	5·1	8·1
5	60	8·5	13·4
6	84	10·4	16·4
7	100	11·8	18·6
8	120	13·7	21·7
9	140	15·0	23·7
10	160	16·7	26·8

Tabelle 7.

Versuch 5.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 100 cm. E = 500 Lux.

1	2	1·1	1·7
2	4	2·0	3·2
3	6	3·0	4·7
4	12	5·0	7·9
5	24	8·7	13·8
6	31	11·0	17·4
7	36	12·4	19·6
8	40	13·9	21·9
9	45	15·2	24·0

Tabelle 7 (Fortsetzung).

10	50	16·6	26·3
11	60	18·4	29·0
12	110	27·0	42·7
13	120	28·0	44·2
14	140	30·7	48·5
15	150	32·0	50·6
16	160	33·3	52·7

Tabelle 8.

Versuch 6.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 76 Volt und 2·9 Amp. = 500 H. K.
Abstand 50 cm. E = 2000 Lux.

1	1	1·5	2·4
2	2	3·0	4·7
3	5	6·7	10·6
4	10	11·7	18·5
5	15	16·0	25·3
6	21	19·6	31·0
7	30	23·4	37·0
8	45	28·7	45·4
9	60	33·0	52·2
10	87	40·0	63·2
11	103	44·0	69·5
12	120	47·0	74·2
13	140	51·4	81·3

Tabelle 9.

Versuch 7.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 56 Volt und 2·9 Amp. } = 450 H. K.
Hg-Lampe Nr. 2 bei 56 Volt und 3·1 Amp. }
Abstand 30 cm. E = 4750 Lux.

1	0·5	2·4	3·8
2	2	7·7	12·2
3	66	16·1	25·4
4	12	25·3	40·0
5	18	34·8	55·0
6	25·2	42·6	67·3
7	36	50·5	79·8

Tabelle 10.

Versuch 8.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 83 Volt und 2·9 Amp. } = 1409 H. K.
Hg-Lampe Nr. 2 bei 83 Volt und 3·1 Amp. }
Abstand 40 cm. E = 8300 Lux.

1	0·5	4·3	6·8
2	1	7·8	12·3

Tabelle 10 (Fortsetzung).

3	2	11·4	18·0
4	4	21·8	34·5
5	6·5	29·1	46·0
6	10	35·9	56·8
7	12·5	39·8	62·9
8	15	46·5	73·5

Tabelle 11.

Versuch 9.

Hg-Lampe Nr. 1 bei 82 Volt und 3·0 Amp.
Hg-Lampe Nr. 2 bei 82 Volt und 3·1 Amp. } = 1440 H. K.
Abstand 30 cm. $E = 15200$ Lux.

1	0·5	4·9	7·7
2	1	9·0	14·2
3	3	22·8	36·0
4	5	31·3	49·5
5	12	44·9	71·0
6	18	54·5	86·3
7	25	59·5	94·0
8	30	61·2	96·8
9	36	62·2	98·4

Die zu den Versuchen 3—6 bzw. 7—9 zugehörigen $c - t$-Kurven sind in Fig. 4 bzw. 5, und die $v - c$-Kurven in Fig. 6 bzw. 7 wieder-

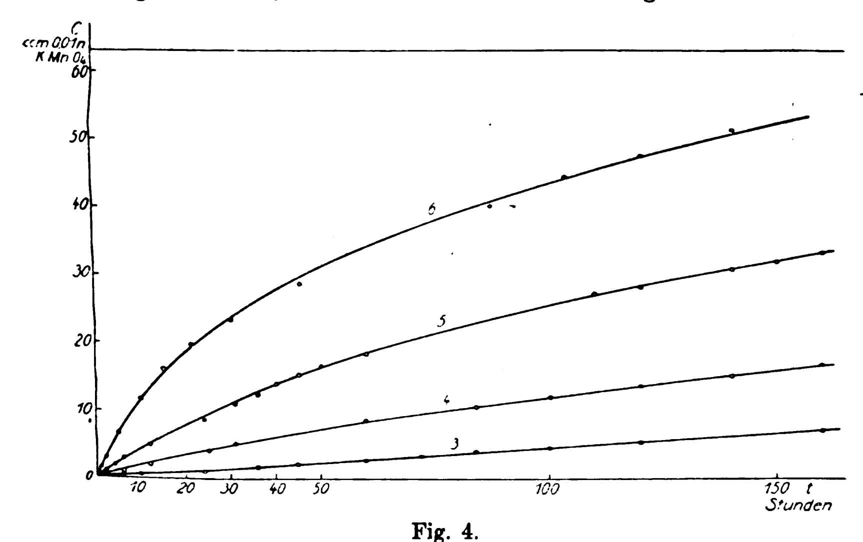


Fig. 4.

gegeben, in welchen die Kurven der einzelnen Versuche mit den entsprechenden Versuchsnummern bezeichnet sind, was ebenfalls für die

folgenden Versuche gilt. Diese Kurven zeigen im allgemeinen den gleichen Verlauf wie die Kurven der Versuche 1 und 2. Wir bemerken nur, dass die R. G. zu Beginn der Versuche nicht so schnell abnimmt

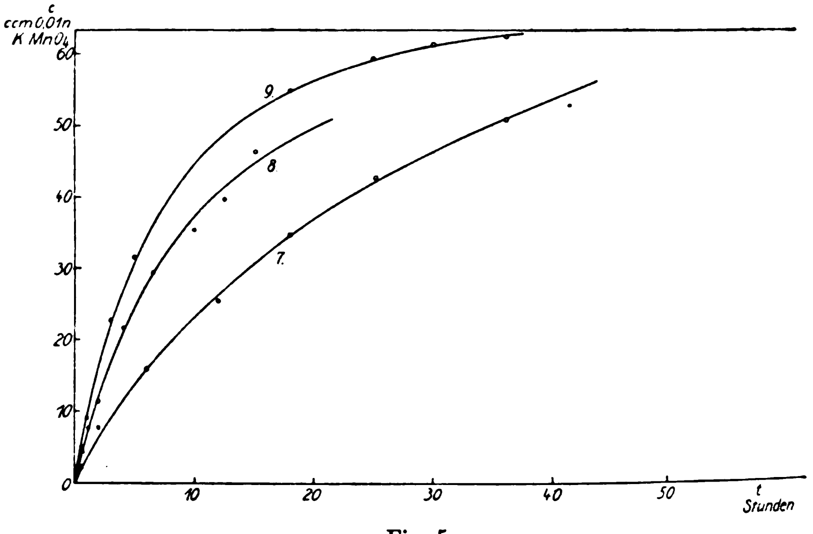


Fig. 5.

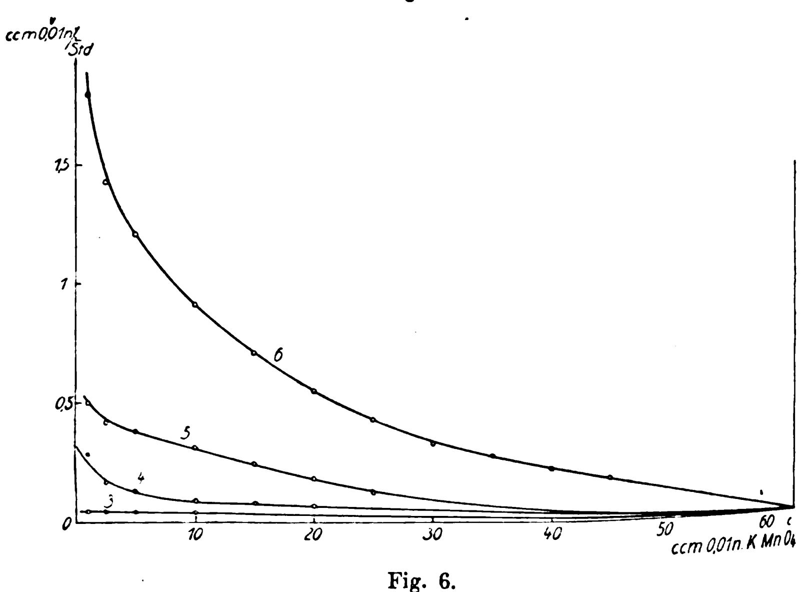


Fig. 6.

wie bei den Versuchen mit der Glühlampe, was darauf zurückzuführen ist, dass das Uranosalz weniger wirksames Licht der *Hg*-Lampe wie der Glühlampe absorbiert.

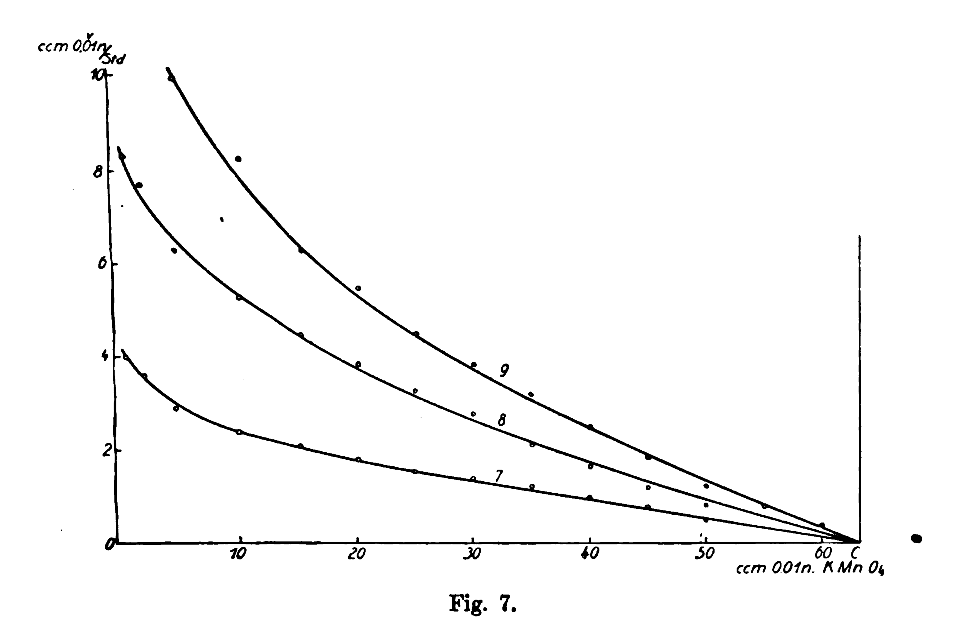


Fig. 7.

Weitere Versuche wurden im Sonnenlicht ausgeführt mit folgenden Ergebnissen:

Tabelle 12.

Versuch 10.

Sonnenlicht 23. Juni 1916, 3—4 Uhr nachmittags.

1	0·083	5·9	9·3
2	0·167	10·9	17·2
3	0·333	16·6	26·2
4	0·500	21·2	33·5
5	0·750	26·4	41·6
6	1·000	29·2	46·2

Tabelle 13.

Versuch 11.

Sonnenlicht 1. Juli 1916, 10—1 Uhr mittags.

1	0·083	6·8	10·7
2	0·250	13·7	21·6
3	0·500	21·2	33·5
4	1·000	31·0	49·0
5	2·000	45·1	71·3
6	3·000	53·7	84·7

Tabelle 14.

Versuch 12.

Sonnenlicht 21. Juli 1916, $1^1/_2$—$3^1/_4$ Uhr nachmittags.

1	0·083	6·5	10·3
2	0·250	13·5	21·3
3	0·500	21·6	34·2
4	1·000	33·0	52·2
5	1·750	41·4	65·3

Tabelle 15.

Versuch 13.

Sonnenlicht 22. Juli 1916, $10^3/_4$—$12^1/_2$ Uhr mittags.

1	0·083	7·2	11·4
2	0·250	14·5	22·9
3	0·500	23·1	36·5
4	1·000	33·6	53·2
5	1·750	41·0	64·8

Diese vier Versuche am Sonnenlicht wurden mit der gleichen Lösung wie die Versuche 3—9 ausgeführt (5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$).

Stellen wir die für gleiche Zeiten in diesen vier Versuchen erhaltenen Umsätze zusammen, so erhalten wir folgende Schwankungen:

Tabelle 16.

Bei 0·083 Std.	5·9— 7·2 ccm	=	9·3—11·4 %
„ 0·250 „	13·5—14·5 „	=	21·3—22·9 „
„ 0·500 „	21·2—23·1 „	=	33·5—36·5 „
„ 1·000 „	29·2—33·6 „	=	46·2—53·2 „
„ 1·750 „	41·0—41·4 „	=	64·8—65·3 „
„ 2·000 „	45·1 ccm	=	71·3 %
„ 3·000 „	53·7 „	=	84·7 „

Wir sehen daraus, dass die Sonnenhelligkeit an verschiedenen klaren Tagen in der Zeit von 10 Uhr morgens bis 4 Uhr nachmittags nur geringen Intensitätsschwankungen unterliegt. Die $c-t$-Kurven der Versuche 10—13 sind in Fig. 8, die $v-c$-Kurven in Fig. 9 wiedergegeben.

Um den Einfluss der Beleuchtungsstärke auf die R. G. zu untersuchen, wurden auf einem Achsenkreuz auf der Ordinate die R. G. bei verschiedenen Konzentrationen und auf der Abszisse die Beleuchtungsstärken aufgetragen, indem die Punkte mit gleicher Konzentration miteinander verbunden wurden, wie Fig. 10 und 11 dies zeigen. Die

Punkte von Versuch 1 wurden mit denjenigen von Versuch 11 verbunden, weil dieser von den vier Belichtungsversuchen am Sonnenlicht einerseits die längste Belichtungsdauer aufweist, und andererseits seine

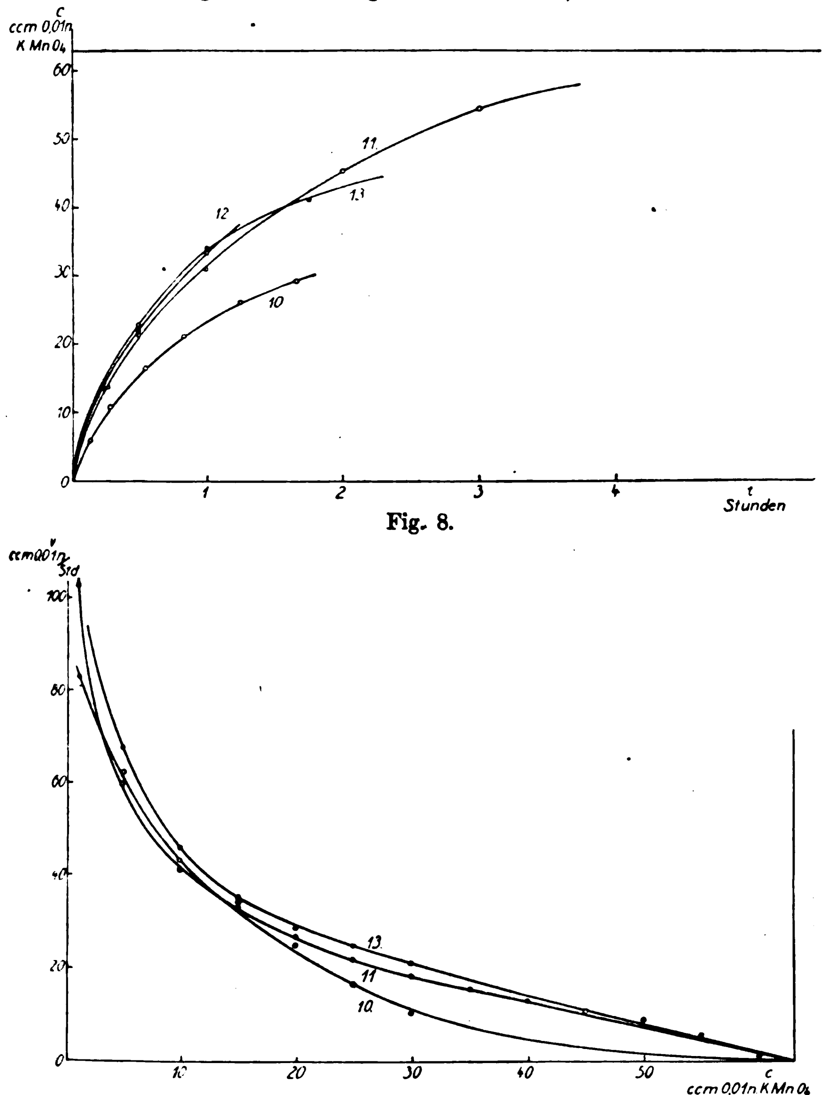


Fig. 8.

Fig. 9.

Umsatzwerte ziemlich in der Mitte der in Tabelle 16 enthaltenen äusseren Grenzen liegen. Wir sehen, dass die R. G. zu Beginn der Reaktion (bei der Konzentration 1 ccm $^1/_{100}$-norm. an U^{IV}) proportional den mit Chlorsilberpapier photometrierten Lichtstärken ist.

Tragen wir andererseits auf dem Achsenkreuz die R. G. der Versuche 3—9 mit der *Hg*-Lampe bei ihren mit dem Lummer-Brod-

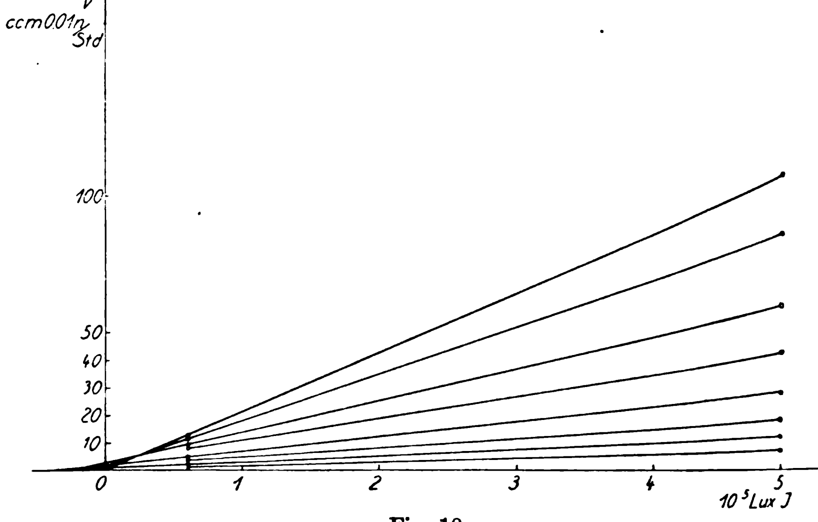


Fig. 10.

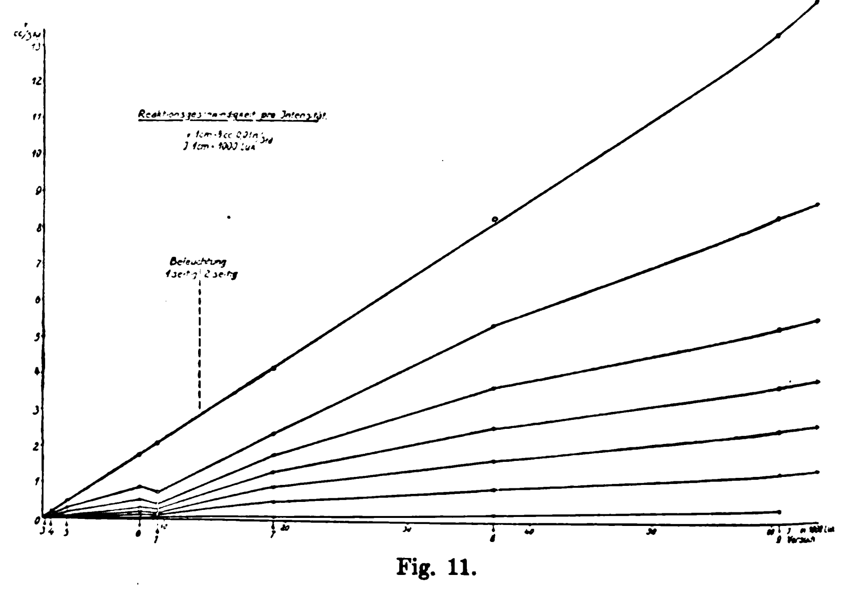


Fig. 11.

hunschen Photometer bestimmten Helligkeiten ein, so bemerken wir ebenfalls, dass die R. G. bei 1 ccm Umsatz den Intensitäten proportional ist, dass aber diese Proportion nicht die gleiche ist, wie die bei den Glühlampen- und Sonnenlichtversuchen erhaltene. Multiplizieren wir

aber die *Hg*-Lampenintensitäten mit vier, was das gleiche bedeutet, dass wir annehmen, dass die *Hg*-Lampe viermal soviel wirksames Licht aussendet wie die Glühlampe bei gleicher optischer Helligkeit, so sehen wir, dass sämtliche R. G.-Werte bei 1 ccm Umsatz auf einer Geraden zu liegen kommen, die durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes geht, in anderen Worten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion bei Beleuchtungsstärken zwischen 220 und 500000 Lux proportional mit diesen Beleuchtungsstärken wächst.

Fig. 10 enthält die Kurvenstücke zwischen Sonnenlicht und 60200 Lux, Fig. 11 diejenigen zwischen 60200 und 220 Lux, beides aktinometrisch gemessen.

Betrachten wir die R. G. bei fortgeschrittenem Umsatz, so bemerken wir durchgehend, dass die R. G. nicht mehr der Intensität proportional ist, sondern dahinter zurückbleibt. Die Kurven werden gegen die Abszisse konkav, was am besten daraus ersichtlich ist, dass die Kurven von Fig. 10 beim Verlängern gegen den Nullpunkt des Achsenkreuzes die Abszisse jenseits des Nullpunktes schneiden, wie dies aus Fig. 12 deutlicher ersichtlich ist, und zwar bei der hierzu gewählten

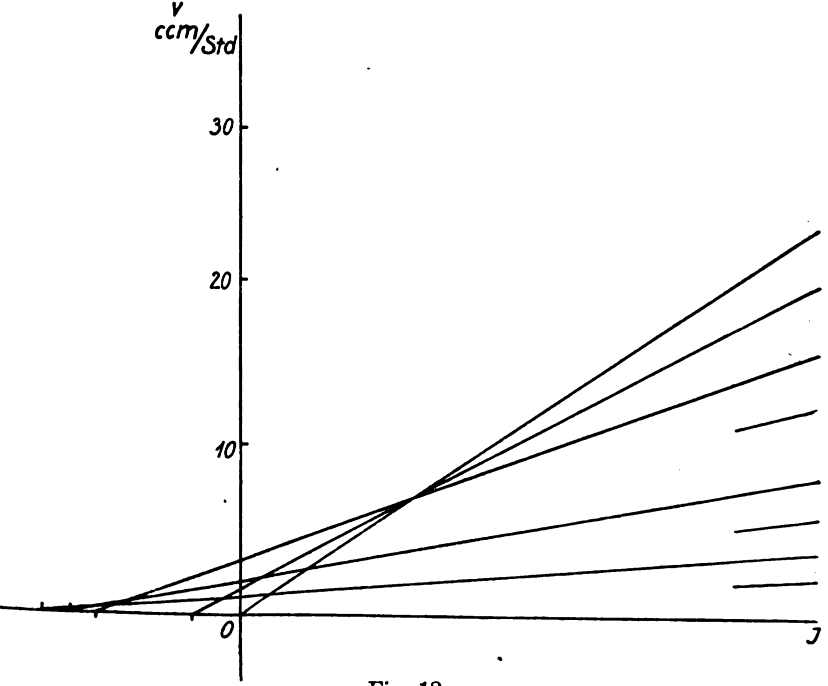


Fig. 12.

Masseinheit von 1 cm = 1000 Lux schneidet die Verlängerung der Kurve von

2·5	ccm	Umsatz	die	Abszisse	8	cm
5	"	"	"	"	25	"
20	"	"	"	"	30	"
40	"	"	"	"	35	"

jenseits des Nullpunktes. Diese Abweichung von der Proportionalität steht unzweifelhaft ausserhalb der Versuchsfehler.

Die schnellere Abnahme der R. G. bei Belichtung mit Glühlampenlicht, auf die schon oben hingewiesen wurde (vgl. S. 530), äussert sich in Fig. 11 ganz deutlich durch einen scharfen Knick in allen Kurven bei vorgeschrittenerem Umsatz (> 1 ccm). Übertreiben wir die Krümmung der Kurven von Fig. 11, so erhalten wir, wenn wir vom Versuch mit Glühlampenlicht absehen, ungefähr folgendes Bild (Fig. 13).

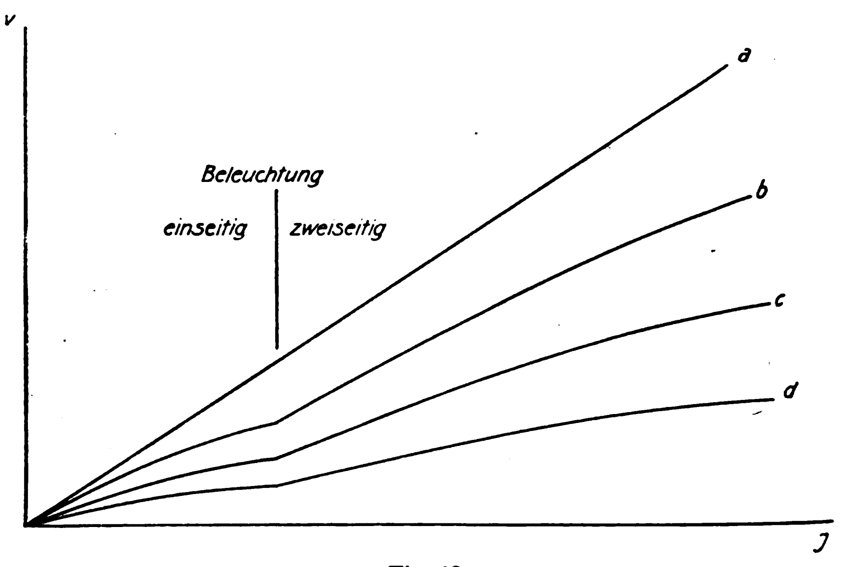


Fig. 13.

Die Knickpunkte, die bei den Kurven *b*, *c*, *d* bei vorgerückter Reaktion auftreten, rühren davon her, dass die vier Versuche bei kleinerer Lichtstärke (3—6) mit einseitiger, die drei Versuche bei grösserer Lichtstärke (7—9) mit zweiseitiger Belichtung ausgeführt wurden. Da am Rande der Gläschen die Lichtabsorption nicht quantitativ sein kann, so muss ein solcher Einfluss der zweiseitigen Beleuchtung sich in ungefähr der beobachteten Stärke geltend machen.

c) Versuche mit Uranylsulfat + Ameisensäure + verschiedene Zusätze.

Die Hauptaufgabe bestand nun darin, den Einfluss verschiedener zugesetzten Substanzen auf die Zersetzung von Uranylformiat zu untersuchen, namentlich derjenigen, die den Becquerel-Effekt und die Fluoreszenz beeinflussen. Als Zusätze wurden gewählt: Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumsulfit, Ferrichlorid, Vanadinsäure und Vanadylsulfat.

1. Zusatz von Chlorion.

Belichtet wurden Lösungen, die die bisher verwendete Uranylsulfat-, Schwefelsäure- und Ameisensäurekonzentration aufwiesen, und ausserdem $^1/_{100}$-norm. an Chlorkalium waren (5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, $^1/_{100}$-norm. an KCl).

Ein Belichtungsversuch mit der *Hg*-Lampe hatte folgendes Ergebnis, vgl. Tabelle 17. In der ersten Kolonne steht hier und in den folgenden Tabellen die Ordnungsnummer der Versuchsröhrchen, in der zweiten die Belichtungszeit in Stunden, in der dritten der Umsatz in ccm verbrauchten $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$, in der vierten der Umsatz in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der fünften der Umsatz von reiner $UO_2SO_4 + HCOOH$ unter gleichen Versuchsbedingungen, in der sechsten der Umsatz dieser Lösung in Prozenten des Gesamtumsatzes, in der siebenten das Verhältnis der Umsätze der Lösung + Zusatz zu denjenigen der reinen Uranylformiatlösung.

Tabelle 17.

Versuch 14.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 5.

1	36	3·3	5·2	12·4	19·6	0·265
2	50	4·3	6·8	16·6	26·3	0·259
3	73	5·4	8·5	21·0	33·2	0·256
4	86	6·3	10·0	23·0	36·8	0·275
5	102	7·8	12·3	27·7	43·8	0·280

Ein Belichtungsversuch mit der gleichen Lösung wurde am Sonnenlicht gemacht gleichzeitig wie Versuch 13. Seine Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 18.

Versuch 15.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·083	2·1	3·3	7·2	11·4	0·288
2	0·250	5·0	7·9	14·5	22·9	0·345

Tabelle 18 (Fortsetzung).

3	0·500	9·5	15·0	23·1	36·5	0·412
4	1·000	16·2	25·6	33·6	53·2	0·481
5	1·750	25·9	41·0	41·0	64·8	0·632
6	3·000	34·7	54·8	—	—	—
7	4·000	39·9	63·0	—	—	—
8	5·000	43·4	68·6	—	—	—

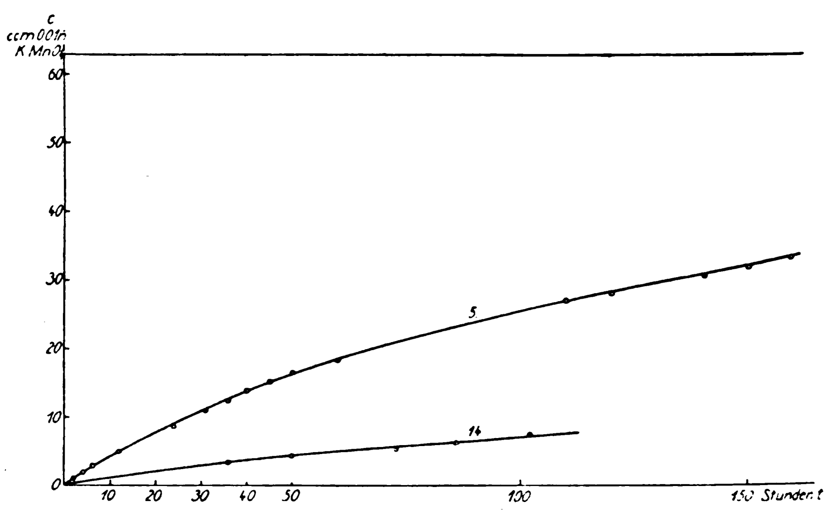


Fig. 14.

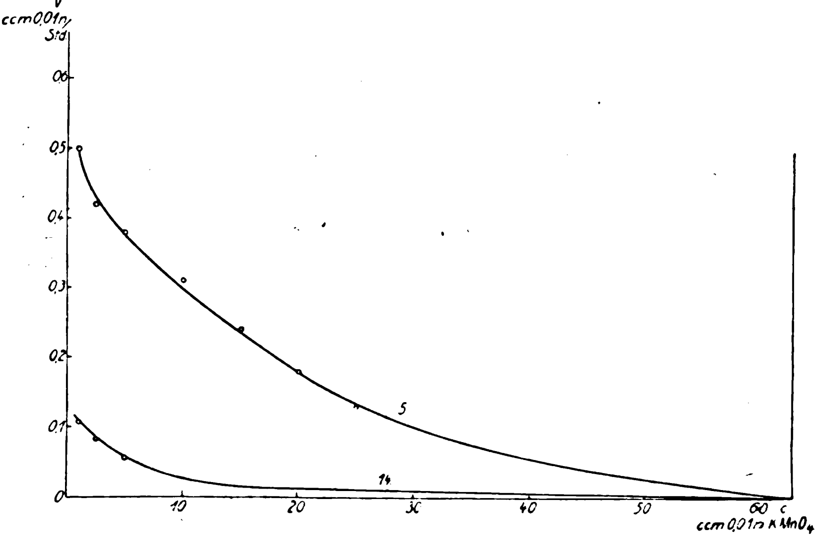


Fig. 15.

Die $c-t$-Kurven für die Versuche 14 und 15 mit den Vergleichsversuchen 5 und 13 sind in Fig. 14 und 16, die $v-c$-Kurven in Fig. 15 und 17 wiedergegeben.

Aus den annähernd gleichen Verhältniswerten zu Beginn der Reaktion, 0·265 und 0·288 können wir auf die Proportionalität der Anfangsgeschwindigkeiten mit der Beleuchtungsstärke schliessen.

Nimmt man Uranylchlorid in verdünnter Salzsäure und setzt viel Ameisensäure zu, so wird die Geschwindigkeit so stark herabgesetzt, dass am Tages-, bzw. Sonnenlicht erst nach etwa zwei Wochen die Zersetzung merklich zu werden beginnt. Setzt man etwas Schwefelsäure zu, so erhöht sich das Tempo. Bei viel Chlorid und wenig Ameisensäure ist sogar nach 10wöchiger Exposition noch keine Veränderung zu bemerken, auch nicht wenn etwas Schwefelsäure zugegen ist.

2. Zusatz von Jodion.

Wegen der stark verzögernden Wirkung von Chlorion war es auch von Interesse, die Wirkung des Jodions zu untersuchen. Belichtet wurde, parallel mit Versuch 13 und 15, eine Lösung von 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, die $^1/_{100}$-norm. an Jodkalium war. Die Ergebnisse des Versuches sind folgende:

Tabelle 19.

Versuch 16.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·083	0·6	0·95	7·2	11·4	0·095
2	0·250	1·0	1·6	14·5	22·9	0·070
3	0·500	1·4	2·2	23·1	36·5	0·062
4	1·000	1·9	3·0	33·6	53·2	0·056
5	1·750	2·2	3·5	41·0	64·8	0·054
6	3·000	2·8	4·4	—	—	—
7	4·000	3·1	4·9	—	—	—
8	5·000	3·25	5·2	—	—	—

Die $c-t$- und $v-c$-Kurven für Versuch 16 und Vergleichsversuch 13 sind in Fig. 16 und 17 wiedergegeben. Aus diesem Versuche ersehen wir, dass Jodion noch einen weit stärker vermindernden Einfluss ausübt wie Chlorion. Die Tatsache, dass die $c-t$-Kurve schon bei einem sehr kleinen Umsatz (5 %) des Gesamtumsatzes) die ausgesprochene Tendenz zeigt, einen der Abszisse parallelen Verlauf anzunehmen, und die Bemerkung, dass sich die hellgelbgrüne Lösung nach sehr kurzer Belichtung (eine Minute) durch Jodausscheidung dunkelgelb färbt, und diese gleiche Färbung bei weiterer Belichtung beibehält, bewogen mich, die Einwirkung von Kaliumjodid auf Uranylsulfat im

Sonnenlicht auch bei Abwesenheit von Ameisensäure zu untersuchen, wovon weiter unten des näheren berichtet wird.

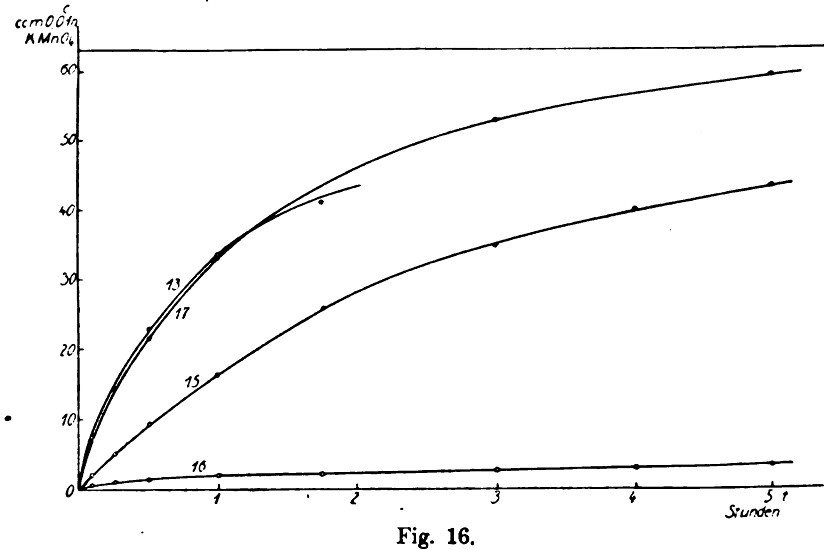


Fig. 16.

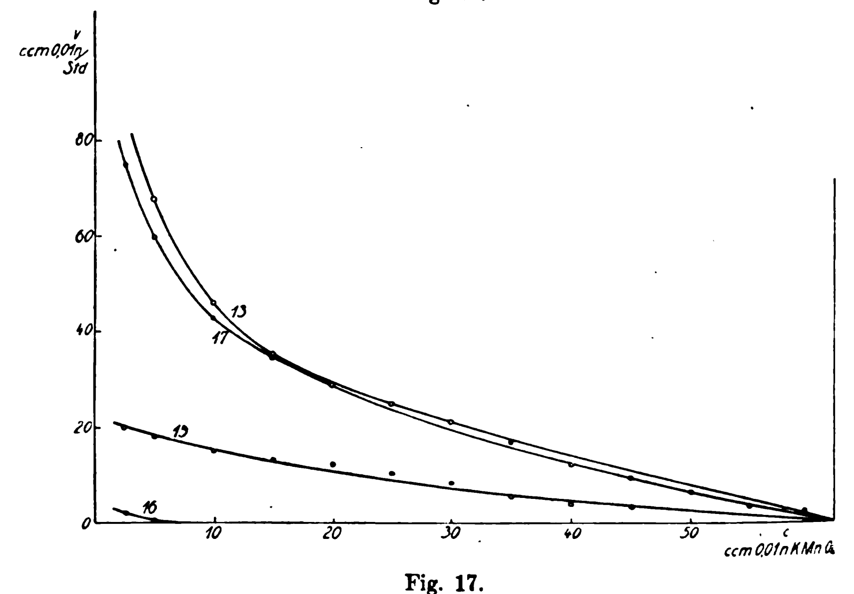


Fig. 17.

3. Zusatz von Sulfition.

Auf den besonderen Einfluss des Sulfitions auf den Becquerel-Effekt hat G. Trümpler[1]) hingewiesen. Es war deshalb interessant,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 440 (1912).

den Einfluss dieses Ions auf die photochemische Zersetzung des Uranylformiates kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden Röhrchen mit folgender Lösung gefüllt: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·006-norm. an K_2SO_3, und gleichzeitig mit Versuchen 13, 15 und 16 dem Sonnenlichte ausgesetzt (vgl. Fig. 16 und 17). Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 20.

Versuch 17.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 13.

1	0·500	21·7	34·3	23·1	36·5	0·940
2	1·000	33·4	52·7	33·6	53·2	0·990
3	3·000	52·6	83·0	—	—	—
4	3·000	59·6	93·6	—	—	—

Ein zweiter Versuch, der gleichzeitig mit Versuch 12 ausgeführt wurde, und der einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt, ist in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.

Versuch 18.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 12.

1	0·083	5·7	9·0	6·5	10·3	0·927
2	0·250	13·5	21·3	13·5	21·3	1·000
3	0·500	21·4	33·8	21·6	34·2	0·990
4	1·000	33·4	52·7	33·0	52·2	1·012
5	2·000	46·5	73·5	—	—	—

Man sieht, dass Sulfit, auch in Mengen von 10 % des Uranylsulfates, keinen Einfluss auf die Oxydation der Ameisensäure ausübt. Dies steht damit in Übereinstimmung, dass der Becquerel-Effekt nicht herabgesetzt wird.

4. Zusatz von Ferriion neben Chlorion.

Röhrchen, die mit folgender Lösung gefüllt waren: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·004-norm. an $FeCl_3$, wurden unter gleichen Bedingungen wie Versuch 1 an der Glühlampe belichtet. Die Ergebnisse des Versuches sind folgende:

Tabelle 22.

Versuch 19.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	48	1·4	2·2	29·9	47·5	0·046
2	72	2·3	3·6	37·3	59·0	0·061
3	96	3·0	4·7	41·2	65·1	0·046

Dieser Versuch, dessen $c - t$-Kurve auf Fig. 2 (vgl. S. 524) mit dargestellt ist, zeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von $FeCl_3$ (6·7% der Konzentration des Uranylsulfates) die Reaktionsgeschwindigkeit auf ca. $^1/_{20}$ ihres Wertes heruntersetzt, während, wie der Vergleich mit den Versuchen 14 und 15 zeigt, Chlorion für sich höchstens auf $^1/_4$ herabsetzen würde.

5. Zusatz von Vanadinsalz.

Um die Wirkung von Vanadinionen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Uranylformiat zu untersuchen, wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt, wobei ich einerseits V^V, andererseits V^{IV} der Uranylformiatlösung zusetzte.

Belichtet wurden vor der Glühlampe neun Röhrchen mit folgender Lösung: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$ + 0·2 ccm einer 0·5-mol. Lösung von Vanadinpentoxyd in konzentrierter Schwefelsäure, so dass die Lösung 0·1-mol. an V^V war.

Tabelle 23.

Versuch 20.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	2	2·8	
2	4	4·0	
3	10	6·5	
4	15	7·4	
5	24	8·0	
6	48	9·0	
7	67	14·5	(8·2)
8	72	16·0	(10·0)
9	87	19·2	(13·5)

Bei der Titration der Röhrchen wurde eine eigentümliche Bemerkung gemacht. Im Gegensatz zu allen vorhergehenden Versuchen verlief die Oxydation der belichteten Lösung durch die $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung sehr langsam bei den ersten sechs Röhrchen. Bei den drei letzten Röhrchen wurde die in Tabelle 23 in Klammern angegebene Anzahl ccm Permanganat schnell aufgenommen, und die Lösung von diesem Punkte an nur langsam weiter oxydiert, wie bei den ersten sechs Röhrchen. Diese Erscheinung muss man wohl folgendermassen erklären:

Bei Belichtung der V^V-haltigen Lösung wird zunächst V^V zu V^{IV} reduziert, während das Uranylsalz vorläufig nicht angegriffen wird. V^{IV} wird bekanntlich in der Kälte in saurer Lösung von Permanganat nur

langsam oxydiert, daher die langsame Aufnahme von $KMnO_4$ bei den ersten sechs Röhrchen. Bei den Röhrchen 7—9 befindet sich sowohl V^{IV} wie U^{IV} in der Lösung, und ersteres nimmt zuerst schnell die zu seiner Oxydation zu U^{VI} nötige Menge Permanganat auf, und erst nachher wird V^{IV} langsam oxydiert. Diese beiden Vorgänge laufen natürlich streng genommen nicht nacheinander, sondern wahrscheinlich wird schon etwas V^{IV} von Anfang an oxydiert, was aber bei dem sehr grossen Unterschied der Oxydationsgeschwindigkeiten wohl zu vernachlässigen ist.

Sehr deutlich erkennt man auf der $c-t$-Kurve des Versuches 20 (vgl. Fig. 18), dass auch die Reduktion von V^V und U^{VI} im Licht zeitlich getrennt verlaufen.

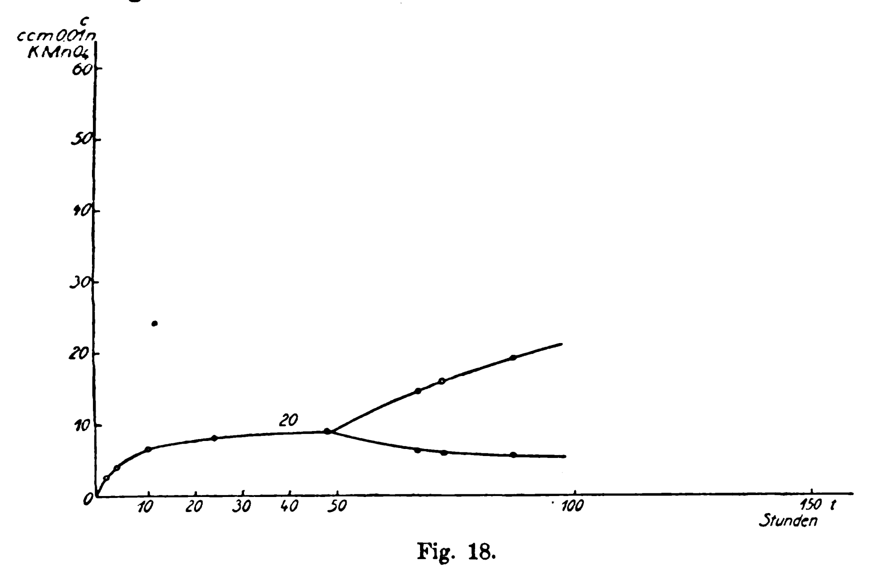


Fig. 18.

Die Kurve, die die Gesamtmenge der verbrauchten $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung wiedergibt, verläuft zu Beginn steil, nach einigen Stunden stark abflachend bis zum Punkt von 48 Stunden. Von da an steigt sie wieder, und zeigt eine leichte Konkavität gegen die Abszisse. Tragen wir nun von den Punkten bei 67, 72 und 87 Stunden die schnell aufgenommenen Mengen $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung nach unten ab, und verbinden wir die so erhaltenen drei Punkte mit dem Punkt von 48 Stunden, so erhalten wir das in Fig. 18 wiedergegebene Bild. Aus diesem ersieht man, dass der V^{IV}-Gehalt der Lösung zuerst schnell, dann langsamer zunimmt, und endlich nahezu konstant wird. Plötzlich setzt da die Reduktion des Uranylsulfates ein, gleichzeitig eine Ver-

minderung des V^{IV}-Gehaltes auf ca. 60% des totalen Gehaltes an Vanadin. Die nun auftretende Geschwindigkeit beträgt rund $^1/_6$, verglichen mit derjenigen des Vergleichsversuches 1.

Wurde nun aber von Anfang an V^{IV} zugesetzt und belichtet, so nahm der Versuch (Röhrchen mit 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·01-norm. an $VOSO_4$) folgenden Verlauf:

Tabelle 24.

Versuch 21.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	2	9·9	
2	4	9·5	
3	10	8·7	
4	15	7·8	
5	24	7·0	
6	48	16·0	(10·0)
7	67	21·5	(15·5)
8	72	23·2	(17·0)
9	87	26·2	(20·0)

Die $c-t$-Kurve ist in Fig. 19, Kurve 21, wiedergegeben. Wir bemerken hier eine Abnahme des Vanadylgehaltes von 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ bis auf 7·0 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$, hier beginnt plötzlich die Uranylformiatzersetzung mit der durch sie bedingten Uranosalzbildung, während der Vanadylsalzgehalt langsam bis auf 6·2 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ abnimmt, und dann bei dieser Konzentration stehen bleibt. Bemerkenswert ist, dass wir hier, wie bei Versuch 20, wo wir von V^V ausgingen, den gleichen stationären Zustand von ca. 60% des gesamten Vanadingehaltes als V^{IV} erreichen. Hingegen war die Oxydation des V^{IV} zu Beginn des Versuches rätselhaft, da die Röhrchen unter CO_2 gefüllt worden waren. Die einzige Möglichkeit war, dass in der Lösung gelöster Luftsauerstoff die Oxydation des V^{IV} hervorrief. Um über diesen Punkt Klarheit zu bekommen, wurde der Versuch wiederholt, jedoch die V^{IV}-haltige Uranylformiatlösung vor dem Einfüllen in die Röhrchen unter Durchleiten von CO_2 ausgekocht, um die gelöste Luft zu vertreiben, und sorgfältig unter CO_2 in die Röhrchen eingefüllt, und diese zugeschmolzen. Das Ergebnis dieses Versuches bestätigte auch obige Vermutung, wie die Tabelle 25 zeigt.

Die $c-t$-Kurve dieses Veruches ist in Fig. 19, Kurve 22, wiedergegeben.

Tabelle 25.

Versuch 22.

Gleiche Bedingungen wie Versuch 1.

1	—	8·4	
2	15	8·3	
3	24	8·3	
4	32	8·2	
5	40	8·2	
6	46	9·5	(1·8)
7	64	13·2	(6·5)
8	86	18·5	(12·0)
9	100	20·1	(14·0)

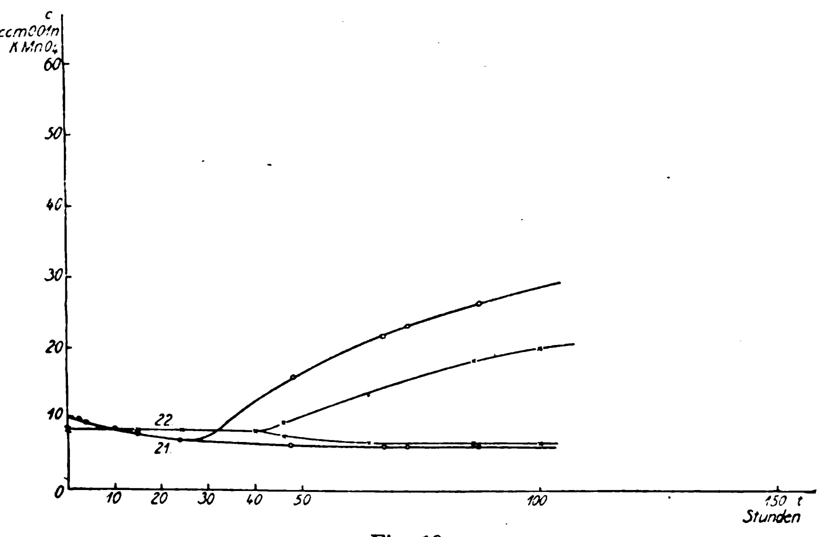


Fig. 19.

Der Gehalt an V^{IV}, der diesmal etwas geringer war wie beim vorhergehenden Versuch, blieb während der ersten 40 Belichtungsstunden nahezu konstant. Erst jetzt begann die Uranylformiatzersetzung, während der V^{IV}-Gehalt auf 6·5 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ fällt, und bei diesem Wert stationär wird.

Wir haben es mit einer Induktionszeit zu tun. Dieselbe ist in den drei Versuchen (Versuch 20, 21 und 22) verschieden lang (bzw. 48, 24, 20 Stunden). Zweifellos handelt es sich um irgendeinen Stoff, der im Licht nach einer gewissen Zeit zerstört wird, und, solange er anwesend ist, die Zersetzung des Uranylformiates hintanhält. Es ist aber nicht gelungen, dieses Agens ausfindig zu machen.

Um die Wirkung all dieser Zusätze zu verstehen, müssen wir auf die Vorstellungen zurückgreifen, die von **Baur** und **Trümpler**[1]) aus dem Verhalten des Becquerel-Effektes der Uranylsalze abgeleitet worden sind. Danach geht U^{VI} beim Belichten in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe über, die mit U^{VIII} und U^{III} bezeichnet werden sollen, nach der schon in der Einleitung erwähnten Gleichung:

$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III}. \qquad (1)$$

Diese beiden extremen Oxydationsstufen erteilen der belichteten Uranylsalzlösung gleichzeitig den Charakter eines sehr starken Oxydations- und Reduktionsmittels. Sie wirken aufeinander und bilden U^{VI} zurück. Sind aber nun gleichzeitig oxydable oder reduzierbare Stoffe anwesend, so können diese einen Teil von U^{VIII} oder von U^{III} beschlagen. Offenbar muss man Oxydationswirkungen dem U^{VIII} zuschreiben und damit die Oxydation der Ameisensäure erklären nach der Formel:

$$3U^{VIII} + 6OH' + 3HCOOH = 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{VI}, \qquad (2)$$

$$U^{VI} + 2U^{III} = 3U^{IV}. \qquad (3)$$

Addieren wir die Gleichungen (1), (2) und (3), so erhalten wir den Bruttoumsatz:

$$3U^{VI} + \text{Licht} + 6OH' + 3HCOOH = 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{IV}.$$

Von dieser Basis ausgehend, ergibt sich die hemmende Wirkung der untersuchten Zusätze durch zyklische Nebenreaktion, die sich in den einzelnen Fällen, wie folgt, gestalten dürfte.

Setzen wir dem Uranylformiat Chlorion zu, so wirkt dieses auf das U^{VIII} nach der Gleichung:

$$3U^{VIII} + 6Cl' = 3U^{VI} + 3Cl_2.$$

Dieses Cl_2 wirkt aber seinerseits auf das U^{III} oxydierend nach der Gleichung:

$$2U^{III} + 3Cl_2 = 2U^{VI} + 6Cl'.$$

Durch diesen Zyklus wird der Lichtinhalt der Uranyllösung dissipiert, und so die für die Oxydation der Ameisensäure disponible Menge U^{VIII} vermindert und die R. G. heruntergesetzt.

Dass grundsätzlich der gleiche Zyklus bei Jodionzusatz eintritt, lehrt der unmittelbare Augenschein. Das freie Jod, das im Licht auftritt, haben wir als diejenige Menge aufzufassen, die zu dem stationären Zustand des Reaktionszyklus:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 449 (1915).



$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III},$$
$$3U^{VIII} + 6J' = 3U^{VI} + 3J_2,$$
$$2U^{III} + 3J_2 = 2U^{VI} + 6J'$$

gehört, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Bei Sulfitionzusatz haben wir offenbar keine Nebenreaktion. Bemerkenswerterweise lässt Sulfit auch den Becquerel-Effekt ungeändert, so dass man den Zusammenhang zwischen diesem und der Photolyse deutlich sieht. Aber Sulfit zerstört die Fluoreszenz, so dass wir genötigt sind, zwischen dem primären physikalischen Vorgang, dem U^{VI}_{Licht}, und dem primären chemischen Vorgang, der Gleichung (1) unterscheiden zu müssen, wie G. Trümpler[1]) schon dargelegt hat.

Bei Ferrichloridzusatz haben wir ausser der Wirkung des Chlorions wahrscheinlich die folgende doppelte, übrigens den Halogenen völlig entsprechende Hemmungswirkung:

$$2U^{III} + 6Fe^{III} = 2U^{VI} + 6Fe^{II},$$
$$3U^{VIII} + 6Fe^{II} = 3U^{VI} + 6Fe^{III}.$$

Ähnlich steht es mit dem Vanadinsalz:

$$U^{III} + 3V^{V} = U^{VI} + 3V^{IV},$$
$$U^{VIII} + 2V^{IV} = U^{VI} + 2V^{V}.$$

Nach dem Titrationsbefund von Versuchen 20, 21 und 22 scheint es möglich, die stationären Mengen von V^{IV} und V^{V} anzugeben. Danach wäre im stationären Zustand für das betrachtete Reaktionsintervall rund 60 % des Vanadins in der vierwertigen Stufe vorhanden. Einem Gleichgewicht mit U^{IV} und U^{VI} kann dies Verhältnis nicht entsprechen, es sei denn, dass das fünfwertige Vanadin in der Formiatlösung hochkomplex ist, worüber uns Kenntnisse fehlen.

Schliesslich ist auch noch der schon in den Versuchen 1 und 2 gefundene verzögernde Einfluss des Uranoions, der ja ebenso im Becquerel-Effekt zur Geltung kommt [vgl. G. Trümpler[2])] im gleichen Sinne zu verstehen. Das Uranoion katalysiert die Rückverwandlung der im Licht gebildeten extremen Valenzstufen, und zerstört so den Lichtinhalt des Uranylsulfats. Offenbar greift U^{IV} zunächst U^{VIII} an, so dass der Reaktionszyklus in diesem Falle die Gestalt annimmt:

$$5U^{VI} + \text{Licht} = 3U^{VIII} + 2U^{III}$$
$$3U^{VIII} + 3U^{IV} = 6U^{VI}$$
$$U^{VI} + 2U^{III} = 3U^{IV}$$
$$\text{Summe: } 5U^{VI} + \text{Licht} = 5U^{VI} + \text{Wärme}$$

[1]) a. a. O. S. 452.
[2]) a. a. O. S. 395 ff.

d) Versuche mit Uranylsulfat und Kaliumjodid.

Die bei Versuch 16 aufgetretene dunkelgelbe Färbung der belichteten Flüssigkeit, sowie der schnell eingetretene stationäre Zustand der Reaktion, veranlassten mich, die Einwirkung des Lichtes auf jodidhaltige Uranylsalzlösungen für sich zu untersuchen. Dass Uranylsalz aus Jodkalium langsam Jod ausscheidet, ist schon von Luther und Michie[1]) bemerkt worden, ohne dass jedoch die Versuchsumstände näher bezeichnet worden wären.

Zunächst wurde Versuch 16 wiederholt, und die abgeschiedene Jodmenge durch direktes Titrieren der belichteten Flüssigkeit mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung und Stärke als Indikator bestimmt.

Tabelle 26.

Versuch 23.

Sonnenlicht 3. November 1916: 10^h 45 bis 1^h 45.

Lösung: 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm $HCOOH$, 0·01-norm. an KJ.

Nach 1 Stunde	werden	1·90 ccm	$^1/_{100}$-norm.	$Na_2S_2O_3$	verbraucht
„ 3 Stunden	„	1·90 „	„	„	„

Dieser Versuch zeigt, dass der Jodgehalt der Lösung konstant bleibt, was schon bei Versuch 16 aus der gleichbleibenden Färbung der Röhrchen während des ganzen Versuches geschlossen worden war.

Nun wurden auch Lösungen ohne Ameisensäure belichtet, wegen schlechter Witterungsverhältnisse jedoch bei künstlicher Beleuchtung. Um festzustellen, ob die Jodausscheidung durch das Uranylsulfat bedingt war, oder auf die Wirkung des gelösten Luftsauerstoffs zurückzuführen sei, wurden jeweils zwei Lösungen belichtet:

A 5 ccm UO_2SO_4 + 5 ccm H_2O, 0·01-norm. an KJ,
B 5 ccm H_2SO_4 2-n. + 5 ccm H_2O, 0·01-norm. an KJ,

beide in die Röhrchen unter CO_2 eingefüllt. Die Azidität beider Lösungen war die gleiche.

Die Ergebnisse der Versuche waren folgende, vgl. Tabelle 27, S. 549.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen uns, dass die Einwirkung des Uranylsulfats bedeutend stärker ist, als diejenige des gelösten Luftsauerstoffs, dass diese jedoch noch vorhanden ist. Ausserdem sehen wir, dass der erreichte stationäre Zustand keineswegs der Beleuchtungsstärke proportional ist.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 826 (1908).

Tabelle 27.

Versuche 24—29.

Versuch	Beleuchtungsart	Dauer der Belichtung	Verbrauch an 0·01-norm. $Na_2S_2O_3$
24	Glühlampe 50 cm E = 9560 Lux	1 Std.	*A* 0·46 ccm *B* 0·09 „
25	Glühlampe 100 cm E = 2380 Lux	1 Std.	*A* 0·31 ccm *B* 0·07 „
26	*Hg*-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 50 cm E = 2000 Lux oder aktinometrisch E = 8000 Lux	1 Std.	*A* 0·45 ccm *B* 0·09 „
27	*Hg*-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 100 cm E = 500 Lux oder aktinometrisch E = 2000 Lux	1 Std.	*A* 0·35 ccm *B* 0·08 „
28	*Hg*-Lampe 76 Volt, 2·9 Amp. 170 cm E = 173 Lux oder aktinometrisch E = 700 Lux	1 Std.	*A* 0·30 ccm *B* 0·07 „
29	Sonnenlicht 6. November 1916 9^h 50 bis 2^h 50	2 Std. 5 „	*B* 0·25 ccm *B* 0·42 „

Dass nach einstündiger Beleuchtung bei den Uranylsulfatröhrchen der stationäre Zustand wirklich erreicht war, beweist uns folgender Versuch:

Tabelle 28.

Versuch 30.

Beleuchtungsart	Dauer der Belichtung	0·01-norm. $Na_2S_2O_3$
Glühlampe 50 cm Abstand	0·5 Std.	*A* 0·46 ccm
E = 9560 Lux	1·0 „	*A* 0·46 „
	2·0 „	*A* 0·46 „
	3·0 „	*A* 0·46 „

Bei diesen Versuchen könnte jedoch die Wirkung des Uranylsalzes als eine rein katalytische auf diejenige des gelösten Luftsauerstoffes angenommen werden. Um diesen Einwand auszuschalten, wurden zunächst Röhrchen mit Lösung *B* unter Wasserstoff statt CO_2 gefüllt. Diese Röhrchen blieben bei der Belichtung am direkten Sonnenlicht farblos, jedoch wurde ein Röhrchen, das vor dem Einschmelzen unter Wasserstoff durch versehentliches Stehenlassen im diffusen Tageslicht gerade merklich gelb gefärbt worden war (ca. 0·00001-norm. an Jod), beim Belichten entfärbt, was auf die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Jod zurückzuführen ist.

Deswegen wurden Röhrchen mit Lösung *B* (also ohne Uranylsalz)

unter Durchleiten von CO_2 einige Zeit gekocht und sofort unter CO_2 geschlossen. Diese Röhrchen wurden $1^1/_2$ Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, und waren nachher vollkommen farblos.

Nun wurden Röhrchen mit Lösung *A* (also mit Uranylsalz) gleich behandelt, nämlich unter CO_2-Durchleiten gekocht und geschlossen, und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Ergebnis dieses Versuches war folgendes:

Tabelle 29.

Versuch 31.

Sonnenlicht 8. November 1916 11—12 Uhr.

10 ccm Lösung	*A*	nach $^1/_2$ stündiger Belichtung:	1·84 ccm 0·01-norm.	$Na_2S_2O_3$
10 „ „	*A*	„ 1 stündiger „	1·84 „ „	„

Vergleichen wir die Resultate dieses Versuches mit denen von Versuch 23, so sehen wir, dass der gelöste Luftsauerstoff bei Versuchen am Sonnenlicht mit kurzer Belichtungsdauer auf die stationäre Jodausscheidung fast keinen Einfluss hat. Die Differenz von 0·06 ccm 0·01-norm. $Na_2S_2O_3$ ist nicht unbedingt der Wirkung des gelösten Sauerstoffes zuzuschreiben, sondern kann von der zu jener Jahreszeit (November) sehr stark wechselnden Leuchtkraft der Sonne bei klarem Himmel herrühren.

Zusammenfassend können wir sagen, dass:

1. Uranylsalze im Licht aus Jodiden eine Jodausscheidung auch bei Abwesenheit von Sauerstoff bewirken,
2. dass diese Jodausscheidung schnell einem Gleichgewicht zustrebt,
3. dass dieses Gleichgewicht abhängig ist von der Beleuchtungsstärke, jedoch dieser nicht proportional ist.

Diese Jodausscheidung lässt sich folgendermassen erklären:

$$U^{\text{VIII}} + 2J' = U^{\text{VI}} + J_2,$$
$$2U^{\text{III}} + 3J_2 = 2U^{\text{VI}} + 6J'.$$

Diese Lichtwirkung ist besonders wichtig, weil sie eine photochemische Gleichgewichtsverschiebung dartut, die dem positiven Becquerel-Effekt entspricht. Sie kann als fast unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein eines primären Lichtproduktes von der Art der angenommenen höheren Oxydationsstufe des Urans (U^{VIII}) dienen.

Im Dunkeln geht der Jodtiter nicht merklich zurück in einem Zeitraum von etwa 8 Tagen. Da aber die Gehalte je nach der Lichtstärke verschieden sind, so müssen wir es doch mit einem photoche-

mischen Gleichgewicht zu tun haben, nur stellt sich das Dunkelgleichgewicht äusserst langsam ein.

Im Dunkeln bekommt man keine merkliche Jodausscheidung aus der reinen Uranylsulfat-Kaliumjodidlösung, da die unter meinen Versuchsbedingungen zum Dunkelgleichgewicht gehörige Jodkonzentration unter der analytisch fassbaren Grenze bleibt. Wir können sie aus den bekannten Potentialen der U^{IV}/U^{VI}- und der J_2/J'-Elektrode berechnen. Diese sind nämlich an der Uransalz- und an der Jod-Jodion-Elektrode gegeben durch:

$$\pi_{U^{IV} \rightarrow U^{VI}} = 0.40 + 0.029 \,.\, \log \frac{(U^{VI})(H^{\cdot})^4}{(U^{IV})}, \quad (1)$$

$$\pi_{J' \rightarrow J_2} = 0.63 + 0.029 \,.\, \log \frac{(J_2)}{(J')}. \quad (2)$$

In meinen Versuchen war:

$$(U^{VI}) = 0.03, \quad (H^{\cdot}) = 0.5, \quad (J') = 0.01,$$

demnach folgt für $x = U^{IV} = J_2$ die Bedingung:

$$+ 0.4 + 0.029 \,.\, \log \frac{0.03 \,.\, 0.5^4}{x} = + 0.63 + 0.029 \,.\, \log \frac{x}{0.01^2},$$

danach: $x = 4.7 \,.\, 10^{-8}$ Mole/Liter.

Wählt man stärkere Kaliumjodidlösungen, so würde die zum Dunkelgleichgewicht gehörige Jodkonzentration eben in das Gebiet der Sichtbarkeit heraufrücken.

e) Versuche zum Nachweis einer Reduktionswirkung der belichteten Uranylsalzlösung.

Durch die Jodausscheidung aus belichteten Uranylsalzen ist das intermediäre Auftreten einer höheren Oxydationsstufe des Urans (U^{VIII}) sehr wahrscheinlich gemacht. Hiermit ist zugleich gesagt, dass eine niedere Oxydationsstufe (U^{III}) daneben existieren muss. Diese muss reduzierende Wirkungen ausüben können. Um solche zu suchen, habe ich eine Anzahl qualitativer Versuche gemacht, über die ich nachfolgend berichten will. Es sei vorausgeschickt, dass es nur in einem Fall gelungen ist, reduzierende Wirkungen am belichteten Uranylsulfat zu bekommen, nämlich wenn dieses mit sehr verdünntem Kaliumpermanganat gemischt wird.

Es wurden die folgenden Versuche gemacht:

1. $UO_2SO_4 + KBr$	Nichts
2. „ + „ $+ HCOOH$	„
3. „ $+ CuSO_4$	„

4.	$UO_2SO_4 + CuSO_4 + HCOOH$	Grünfärbung, CO_2
5.	„ $+ CuBr_2$	Nichts
6.	„ $+$ „ $+ HCOOH$	„
7.	„ $+$ „ $+ Cu_2J_2 + HBr$	„
8.	„ $+$ ammoniakalische Cu-Lösung	„
9.	„ $+$ „ „ $+ HCOOH$	Entfärbung und Spuren von Rosa-Niederschlägen
10.	„ $+ KMnO_4$	Entfärbung, MnO_2-Niederschläge, sehr kleine Gasentwicklung

Wie man sieht, tritt ohne Ameisensäure nur bei Permanganat eine Wirkung auf. Zwar ergab ein Kontrollversuch, dass auch ohne Uranylsulfat das Permanganat sich unter Abscheidung von braunen Manganoxydhydraten und geringer Gasentwicklung (O_2) zersetzt, aber sehr viel langsamer. Den katalytischen Einfluss des Uranylsalzes wird man nun im Sinne der bisher eingehaltenen Darlegungen so auffassen dürfen, dass wir darin eine Wirkung der primären Lichtprodukte des U^{VI} erblicken, etwa dem Schema entsprechend:

$$U^{VIII} + 2\,MnO_4' = 2\,O_2 + 2\,MnO_2 + U^{VI},$$

$$U^{III} + MnO_4' + 4\,H^{\cdot} = MnO_2 + 2\,H_2O + U^{VI}.$$

Hiermit wäre also eine Andeutung für die Existenz der neben der höheren zu postulierenden niederen Valenzstufe des Urans gegeben.

f) Anhang: Über die Einwirkung von Uranylsulfat auf Weinsäure, Zitronensäure und Zucker im Licht.

Saure Lösungen von Uranylsulfat mit Weinsäure und Zitronensäure verfärben sich im Lichte braun und entwickeln ein Gas, welches wahrscheinlich CO_2 ist, da in alkalischer Lösung die Reduktion des Uranylsalzes zwar auch eintritt, erkennbar an Farbenwechsel oder uranosalzhaltigen Niederschlägen, während die Gasentwicklung ausbleibt. Die Herstellung alkalischer komplexer Uranylzitratlösungen stösst übrigens auf gewisse Schwierigkeiten, weil unlösliche Niederschläge auftreten. Arbeitet man aber in genügender Verdünnung, so lassen sich dieselben vermeiden. Solche alkalische Uranylzitratlösungen sind fast farblos. Im Licht scheidet sich ein weisser Niederschlag aus.

Bei der Belichtung zuckerhaltiger alkalischer Uranyllösungen bekommt man bei schwacher Alkalinität einen braunen gallertartigen Niederschlag, bei stärkerem Alkaligehalt bleibt derselbe aus, und die Lösung bleibt klar gelb.

Theoretische Folgerungen.

Unser Versuchsmaterial gestattet, zu mehreren Fragen der Photochemie Stellung zu nehmen.

1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung des Uranylformiats ergibt sich bis zur Sonnenlichtstärke genau proportional der Lichtstärke. Also gilt in unendlich dünner Schicht das Gesetz der ersten Ordnung:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_J = k \,.\, J \,.\, c$$

und für die endliche Schichtdicke d:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k \,.\, J(1 - e^{-\varkappa . d . C}),$$

wo $\varkappa$ der Extinktionskoeffizient des lichtempfindlichen Stoffes ist, oder für völlige Absorption des wirksamen Lichtes:

$$-\frac{dC}{dt} = k \,.\, J.$$

Unter C ist in unserem Falle die Konzentration des Uranylsulfats oder vielleicht genauer diejenige des Uranylions zu verstehen.

Es entsteht die Frage, ob dieses Gesetz allgemein gültig ist, d. h. ob es photochemisch notwendig ist. Die Versuche bei Gegenwart von Uranosalz erteilen aber eine zunächst negative Antwort. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten bleiben ein wenig, aber deutlich, hinter der Proportionalität mit der Lichtstärke zurück. Ein solches Verhalten ist von E. Baur auf Grund des Verhaltens des Becquerel-Effektes bereits als möglich hingestellt worden[1]. Indessen können diese Abweichungen mit dem Satz, dass die primäre Lichtwirkung stets der absorbierten Lichtmenge proportional sei, wohl verträglich sein. Die Einsicht, dass in der hier untersuchten Lichtreaktion der primäre Vorgang in einer Aufspaltung des U^{VI} in zwei äussere Valenzstufen besteht, gestattet, der Entstehung von Abweichungen in diesem Falle nachzugehen.

Gemäss der mehrfach angezogenen Gleichung:

$$5\,U^{VI} + \text{Licht} \rightleftarrows 3\,U^{VIII} + 2\,U^{III} \qquad (1)$$

haben wir für die Bildungsgeschwindigkeit von U^{VIII}:

$$+\frac{d(U^{VIII})}{dt} = k_1 \,.\, J \,.\, a,$$

wenn a die als konstant zu erachtende Konzentration des Uranylsalzes ist, und für die Rückbildungsgeschwindigkeit:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 328 (1910).

$$-\frac{d(U^{VIII})}{dt} = k_2 . (U^{VIII})^3 . (U^{III})^2.$$

Im stationären Zustand, der dem maximalen Becquerel-Effekt für die betrachtete Lichtstärke J entspricht, haben wir:

$$k_1 J . a - k_2 . (U^{VIII})^3 . (U^{III})^2 = 0,$$

oder wegen der stöchiometrischen Beziehung:

$$(U^{III}) = {}^2/_3 (U^{VIII})$$

kann auch geschrieben werden:

$$k_1 . J . a - k_2 . {}^4/_9 (U^{VIII})^5 = 0$$

und somit: $$(U^{VIII})_{\text{stationär}} = b . \sqrt[5]{J},$$

wo b ein Faktor ist.

D. h.: Die primäre Konzentration des U^{VIII} und entsprechend natürlich auch diejenige des U^{III} steigt nur langsam mit der Lichtstärke an. Hängt von dieser eine weitere gemessene R. G. ab, so wird sich diese also nicht der Lichtstärke proportional erweisen. Dies wird eintreten, wenn es sich um eine träge Folgereaktion handelt, die gestattet, dass das stationäre photochemische Gleichgewicht nach Gleichung (1) sich annähernd einstellt.

Von dieser Art ist nun die Formiatzersetzung in reiner Uranylsalzlösung offenbar nicht. Aber unter dem antikatalytischen Einfluss gegenwärtigen Uranosalzes scheint man sich dem eben erörterten Grenzfalle der sehr trägen Folgereaktion doch ein wenig zu nähern, daher das Zurückbleiben der Zersetzung hinter der genauen Proportionalität mit der Lichtstärke.

Deutlicher tritt das langsame Anwachsen der zum primären Lichtgleichgewicht (1) gehörigen Konzentrationen hervor, wenn an dasselbe eine sekundäre zyklische Reaktion angeschlossen wird. Solches ist der Fall bei dem photochemischen Gleichgewicht mit Jod, das im Abschnitt c) 2. beschrieben ist.

Dort haben wir die sekundäre Reaktionsfolge:

$$3 U^{VIII} + 6 J' = 3 U^{VI} + 3 J_2, \tag{2}$$

$$2 U^{III} + 3 J_2 = 2 U^{VI} + 6 J'. \tag{3}$$

Die Summierung von (2) und (3) ergibt Gleichung (1) und es haben die Vorgänge (2) und (3) den Charakter eines chemischen Nebenschlusses zum primären Vorgang (1). Im stationären Zustand muss sich die Bildungsgeschwindigkeit des Jods nach (2) und seine Verbrauchsgeschwindigkeit nach (3) aufheben, d. h.:

$$\left.\begin{array}{l} + \frac{(dJ_2)}{dt} = k_3 \, . \, (U^{\mathrm{VIII}})^3 \, . \, (J')^6 \\ - \frac{(dJ_2)}{dt} = k_4 \, . \, (U^{\mathrm{III}})^2 \, . \, (J_2)^3 \end{array}\right\} = 0$$

und somit:
$$\sqrt[3]{\frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{(U^{\mathrm{VIII}})^3}{(U^{\mathrm{III}})^2}} = \frac{(J_2)}{(J')^2} .$$

Da die Jodionkonzentration praktisch konstant bleibt, so wird:

$$(J_2)_{\mathrm{station\ddot{a}r}} = c \cdot \frac{(U^{\mathrm{VIII}})}{(U^{\mathrm{III}})^{2/3}} ,$$

wo c ein Faktor ist.

Es sind nun zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Entweder deformiert der Jodzyklus das primäre Lichtgleichgewicht (1) nicht fühlbar, dann ergibt sich für die stationäre Jodkonzentration:

$$(J_2) = c \cdot \frac{b \, . \sqrt[5]{J}}{\left({}^2/_3 \, b \, . \sqrt[5]{J}\right)^{2/3}} = d \, . \sqrt[15]{J} ,$$

wo d ein Faktor ist.

Oder der chemische Nebenschluss deformiert (1) so sehr, dass nur die Bildungsgeschwindigkeiten von U^{VIII} und U^{III} in Frage kommen, dann ergibt sich für die stationäre Jodkonzentration:

$$(J_2) = c \cdot \frac{k_1 \, . \, a \, . \, J}{({}^2/_3 \, . \, k_1 \, . \, a \, . \, J)^{2/3}} = d' \, . \sqrt[3]{J} .$$

Zwischen diesen Grenzen muss im Versuch der Lichtstärkeeinfluss liegen, näher an der einen oder der andern, je nachdem die Reaktionsbahn (2) + (3) gegenüber (1) verhältnismässig vorwiegt.

Die Prüfung der Versuche auf S. 549 ergibt nun, dass die stationäre Jodkonzentration etwa mit der vierten bis siebenten Wurzel aus der Lichtstärke anwächst, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 30.

Versuche	Lichtstärke aktinometrisch	Jodkonzentration	Exponent der Wurzel
28	700	0·30	
27	2000	0·35	6·81
28	700	0·30	
25	2380	0·31	37·2 (?)
28	700	0·30	
26	8000	0·45	6·36

Tabelle 30 (Fortsetzung).

Versuche	Lichtstärke aktinometrisch	Jodkonzentration	Exponent der Wurzel
28	700	0·30	
24	9560	0·46	6·11
28	700	0·30	
29	500000	1·84	3·63
26	2000	0·35	
24	9560	0·46	5·72

Den in der Tabelle niedergelegten Befund darf man wohl als eine Bestätigung der in Gleichung (1) zum Ausdruck kommenden Grundannahme ansehen.

2. In keinem von meinen Versuchen trat bei niederen Lichtstärken eine Konvexität der $v-J$-Kurve gegen die Abszisse ein; ebensowenig erschienen Andeutungen für Schwellenwerte, wie solche nach L. Bruner und Kočak beim Uranyloxalat und nach H. Schiller vielleicht beim Ferrioxalat vorkommen sollen, und die von G. Trümpler unter antikatalytischen Einflüssen allgemein für wahrscheinlich gehalten wurden. Wenn aber für die primäre Lichtwirkung die Proportionalität mit der absorbierten Lichtmenge streng und allgemein gilt, so sind Schwellenwerte im strengen Sinne nicht möglich und konvexe $v-J$-Kurven nur dann möglich, wenn die gemessenen Folgereaktionen von höherer Ordnung sind.

3. Für den stationären Becquerel-Effekt ist es charakteristisch Baur, Titlestad, Trümpler), dass der Potentialunterschied zwischen einer belichteten und einer gleichen dunklen Elektrode dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist. Dieses Verhalten ergibt sich als einfache Folge aus Gleichung (1), indem nämlich nach Angabe von Prof. Baur folgende Ableitung zu machen ist:

Die Bildungsgeschwindigkeit von U^{VIII} im Licht ist:

$$+\frac{d(U^{VIII})}{dt} = k.J.(U^{VI}) = k.J.a,$$

da die Konzentration von $U^{VI} = a$ als konstante Grösse zu behandeln ist. Die Rückbildungsgeschwindigkeit von U^{VI} ist:

$$-\frac{d(U^{VIII})}{dt} = k'.(U^{VIII})^3.(U^{III})^2 = k'(U^{VIII})^3.({}^2/_3 U^{VIII})^2$$
$$= k'.{}^4/_9 (U^{VIII})^5,$$

wenn man von reinen Uranylsalzlösungen ausgeht. Im stationären Zustand ist:

$$k . J . a - k' . {}^4/_9 (U^{\mathrm{VIII}})^5 = 0,$$

$$\frac{k}{k'} \cdot \frac{9}{4} \cdot a . J = (U^{\mathrm{VIII}})^5 .$$

Andererseits hat man dafür den Positiv-Effekt:

$$\pi_{\text{Hell gegen Dunkel}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(U^{\mathrm{VIII}})^5}{\text{konst.}} \;[1]) .$$

so dass folgt:

$$\pi = A \ln B . J = A' + A \ln J .$$

D. h. von einem gewissen Schwellenwert J_0 an, der durch:

$$\frac{A'}{A} = -\ln J_0$$

gegeben ist, steigt der Becquerel-Effekt proportional dem Logarithmus von J. Für den Negativ-Effekt ergibt sich natürlich formal das gleiche, wenn man oben die Lichtstärke J im stationären Zustand durch die Konzentration von U^{III} ausdrückt.

4. Den antikatalytischen Einfluss verschiedener Zusätze auf die Zersetzung des Uranylformiats im Licht haben wir auf die Beschleunigung der Rückbildung in dem der Gleichung (1) entsprechenden Reaktionszyklus zurückgeführt. Es liegt ausserordentlich nahe, die Sauerstoffhemmung beim Chlorknallgas und bei photochemischen Chlorierungen in derselben Weise zu deuten. Danach hätten wir also anzunehmen, dass im belichteten Chlor der primäre Vorgang in einer Aufspaltung in eine Chlorart von höherem und eine solche von niederem Oxydationspotential besteht, und dass die Rückbildung zu gewöhnlichem Chlor beschleunigt wird, wenn Sauerstoff zur Vermittlung gegenwärtig ist.

---

[1]) *Anmerkung*: Wir können nämlich zunächst schreiben:

$$\begin{aligned} \pi_L - \pi_D &= \varepsilon_L + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(U^{\mathrm{VIII}})}{(U^{\mathrm{VI}})} - \left(\varepsilon_D + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(U^{\mathrm{VI}})}{(U^{\mathrm{IV}})}\right) \\ &= \varepsilon_L - \varepsilon_D + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(U^{\mathrm{VIII}})(U^{\mathrm{IV}})}{(U^{\mathrm{VI}})^2} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{(U^{\mathrm{VIII}})(U^{\mathrm{IV}}) P}{(U^{\mathrm{VI}})^2} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{(U^{\mathrm{VIII}})}{\text{konst.}} , \end{aligned}$$

da die übrigen Faktoren gegebene Grössen sind.

Für den Negativ-Effekt folgt analog:

$$\pi_D - \pi_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{(U^{\mathrm{III}})}{\text{konst.}} .$$

Nach Bodensteins[1]) Versuchen ist der antikatalytische Einfluss des Sauerstoffs seiner Konzentration proportional, was in der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit dadurch zum Ausdruck kommt, dass die O_2-Konzentration im Nenner auftritt:

$$+\frac{d(2\,HCl)}{dt} = k \cdot \frac{J.(Cl_2)^2}{(O_2)}.$$

Bodenstein zeigt, dass aus den von ihm über die Reaktionsbahnen gemachten Annahmen diese Funktion abgeleitet werden kann. Es ist aber leicht zu sehen, dass auch bei derjenigen Antikatalyse, die aus unseren Voraussetzungen folgt, der verzögernde Stoff im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftritt.

Betrachten wir z. B. die Formiatzersetzung bei Gegenwart von Chlorion, so gilt bei Überschuss der Ameisensäure zunächst:

$$-\frac{d(HCOOH)}{dt} = k_1.(U^{\mathrm{VIII}}).$$

Ferner ist die Bildungsgeschwindigkeit des wirksamen primären Lichtproduktes U^{VIII}:

$$+\frac{d(U^{\mathrm{VIII}})}{dt} = k_2.J,$$

da es sich nach meinen Versuchen um eine Reaktion der ersten Ordnung handelt (vgl. unter 1).

Nun wird durch Chlorion das U^{VIII} angegriffen nach der Gleichung [vgl. Abschnitt c)]:

$$U^{\mathrm{VIII}} + 2\,Cl' = U^{\mathrm{VI}} + Cl_2.$$

Hierfür haben wir die Geschwindigkeit:

$$-\frac{d(U^{\mathrm{VIII}})}{dt} = k_3.(U^{\mathrm{VIII}}).(Cl')^2.$$

Im stationären Zustand kompensieren sich die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten von U^{VIII}, so dass dann die Konzentration des U^{VIII} bestimmt ist durch:

$$0 = k_2.J - k_3.(U^{\mathrm{VIII}}).(Cl')^2,$$

$$(U^{\mathrm{VIII}}) = \frac{k_2.J}{k_3.(Cl')^2}.$$

Setzt man diesen Ausdruck oben ein, so folgt:

$$-\frac{d(HCOOH)}{dt} = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{J}{(Cl')^2}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 53 (1916).

Also erscheint auch bei der hier angenommenen Reaktionsfolge der antikatalytische Zusatz im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung, so dass wahrscheinlich die Sauerstoffhemmung der Photochlorierungen auch in ähnlicher Weise erklärt werden kann, wie dies hier für die Photolysen mit Uranylsalzen geschehen ist.

5. Das Gesetz, dass die primäre photochemische Wirkung der absorbierten Lichtmenge proportional ist, wurde von Einstein durch eine Annahme verschärft, die sich auf den Proportionalitätsfaktor bezieht. Einstein vermutet, dass für jedes absorbierte Lichtquantum je ein Molekül des lichtempfindlichen Stoffes dissoziiert werde. Wenn dieser Satz von der Erfahrung nicht allgemein bestätigt wird, so können dafür in naheliegender Weise sekundäre Prozesse verantwortlich gemacht werden. Haben wir Rückbildungen, wie nach unserer Gleichung (1), so wird irgendein vermittelter Umsatz, wie etwa unsere Formiatzersetzung, hinter dem Sollwert nach Einstein zurückbleiben müssen. Andererseits sind auch Fälle denkbar, wie beim Kegelschieben, wo ein einziger, von der Kugel getroffener Kegel eine ganze Reihe anderer Kegel mitumwerfen kann. In solchen Fällen wird der beobachtete Zersetzungsgrad über jenen Sollwert hinausgehen können. Eine Durcharbeitung vieler photochemischen Reaktionen nach diesem Gesichtspunkt ergab in den Händen Bodensteins[1]) neben vielen Bestätigungen des Einsteinschen Äquivalenzgesetzes in der Grössenordnung auch zahlreiche starke Abweichungen nach oben und unten.

In unserem Falle sollte offenbar, sofern wir das Bestehen von Rückbildungen nach Gleichung (1) annehmen dürfen, der gemessene Umsatz weniger als 1 Molekül pro 1 $h\nu$ sein. Ob diese Forderung erfüllt wäre, suchte ich durch Rechnung zu prüfen.

Ich wähle zu diesem Zwecke die Anfangsgeschwindigkeit der Formiatzersetzung bei der stärksten Beleuchtung mit der *Hg*-Lampe (vgl. Versuch 9).

Die in Betracht kommenden wirksamen Wellenlängen sind die blauen und violetten Strahlen $\lambda = 435\,\mu\mu$ und $\lambda = 405\,\mu\mu$. Die Energiequanten für diese beiden Linien sind:

$$h\nu_{435} = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, 6{\cdot}9 \,.\, 10^{14},$$
$$h\nu_{405} = 6{\cdot}5 \,.\, 10^{-27} \,.\, 7{\cdot}4 \,.\, 10^{14}.$$

Nach E. Ladenburg[2]) ist das Energieverhältnis beider Linien 4·88 : 2·65. Demnach ist für ein mittleres Elementarquantum die Energie:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 3 (1913).
[2]) Physik. Zeitschr. 5, 525 (1904).



$$E = 6{\cdot}5\,.\,10^{-27}\,.\,\frac{4{\cdot}88\,.\,6{\cdot}9\,.\,10^{14} + 2{\cdot}65\,.\,7{\cdot}4\,.\,10^{14}}{4{\cdot}88 + 2{\cdot}65},$$

$$E = 6{\cdot}5\,.\,10^{-27}\,.\,7{\cdot}07\,.\,10^{14} = 4{\cdot}6\,.\,10^{-12}\ \text{erg}.$$

Nun muss das Verhältnis $\frac{E}{\varepsilon}$ gebildet werden, wo ε die tatsächlich bei der Zersetzung eines Moleküls Ameisensäure absorbierte Lichtenergie bedeutet.

Die in meinen Versuchen bestrahlte Oberfläche beträgt 10 qcm. Die sekundlich auf diese Oberfläche einfallende Lichtenergie von $\lambda = 435\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ bei der optisch gemessenen Beleuchtungsstärke von 15200 Lux beträgt bei meiner mit 220 Watt belasteten *Hg*-Lampe nach E. Ladenburg und Bodenstein[1]):

$$15200\,.\,10\,.\,0{\cdot}9384\ \text{erg}.$$

Dabei nimmt Bodenstein an, dass die *Hg*-Lampe an sichtbaren Strahlen 20 % der ihr zugeführten elektrischen Energie aussendet, und, nach E. Ladenburg, dass die beiden Wellenlängen $\lambda = 435\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ zusammen 13·4 % der Energie der sichtbaren Strahlung enthalten.

Nach Ausweis des Versuches 9 werden bei Beginn der Belichtung zersetzt:

13·3 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ pro Stunde,

oder: $1{\cdot}85\,.\,10^{-8}$ Mol/sec $= 1{\cdot}85\,.\,10^{-8}\,.\,7\,.\,10^{23}$ Moleküle/sec.

Demnach werden für ein Molekül gebraucht:

$$\varepsilon = \frac{15200\,.\,10\,.\,0{\cdot}9384}{1{\cdot}85\,.\,10^{-8}\,.\,7\,.\,10^{23}} = 1{\cdot}1\,.\,10^{-11}\ \text{erg},$$

also ist: $$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4.$$

Als zweites Beispiel wähle ich die Anfangsgeschwindigkeit bei der schwächsten Beleuchtung mit der *Hg*-Lampe (vgl. Versuch 3).

Die sekundlich auffallende absorbierte Lichtmenge hat die Energie:

$$55\,.\,10\,.\,0{\cdot}9384\ \text{erg}.$$

Der Umsatz bei der Anfangsgeschwindigkeit beträgt:

0·045 ccm pro Stunde,

oder: $0{\cdot}62\,.\,10^{-10}$ Mol/sec $= 0{\cdot}62\,.\,10^{-10}\,.\,7\,.\,10^{23}$ Moleküle/sec.

Demnach werden für ein Molekül gebraucht:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 339 (1913).

$$\varepsilon = \frac{55 . 10 . 0{\cdot}9384}{0{\cdot}62 . 10^{-10} . 7 . 10^{23}} = 1{\cdot}18 . 10^{-11} \text{ erg},$$

also ist:
$$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4 .$$

Als drittes Beispiel wähle ich die Anfangsgeschwindigkeit bei mittlerer Sonnenhelligkeit.

Der Wert 0·9384 (Energie von 1 Lux in erg) wird, wie oben[1]) dargelegt, auf den vierten Teil reduziert, und wir erhalten als sekundlich einfallende Lichtenergie:

$$500000 . 10 . 0{\cdot}2346 \text{ erg}.$$

Es werden umgesetzt:

$$109 \text{ ccm } {}^1/_{100}\text{-norm. } KMnO_4 \text{ pro Stunde},$$

oder: $1{\cdot}5 . 10^{-7}$ Mol/sec $= 1{\cdot}5 . 10^{-7} . 7 . 10^{23}$ Moleküle/sec.

Demnach werden für ein Molekül verbraucht:

$$\varepsilon = \frac{500000 . 10 . 0{\cdot}2346}{1{\cdot}5 . 10^{-7} . 7 . 10^{23}} = 1{\cdot}1 \text{ erg},$$

also ist:
$$\frac{E}{\varepsilon} = 0{\cdot}4 .$$

Der erhaltene Quotient hat also die erwartete Grösse und ergibt insofern eine Bestätigung der Forderungen der Äquivalenzhypothese Einsteins.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um Uranosalz neben Ameisensäure titrimetrisch zu bestimmen.

2. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, und es wurde festgestellt, dass das gebildete Uranosalz einen verzögernden Einfluss auf die R. G. ausübt.

3. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei Beleuchtungsstärken zwischen 220 und 500000 Lux untersucht, und es wurde festgestellt, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Beleuchtungsstärke proportional ist, während später ein geringes, aber deutliches Zurückbleiben hinter der Proportionalität mit der Lichtstärke beobachtet wird.

4. Die photochemische Zersetzung des Uranylformiats wurde bei Gegenwart verschiedener zugesetzter Substanzen untersucht, und es

[1]) Vgl. S. 535.

wurde festgestellt, dass Chlorkalium, Jodkalium, Ferrichlorid, Vanadylsulfat und Vanadinsäure einen antikatalytischen Einfluss haben, während Kaliumsulfit ohne Wirkung bleibt.

5. Es wurde die oxydierende Wirkung von belichtetem Uranylsalz auf Kaliumjodid und seine reduzierende Wirkung auf Kaliumpermanganat untersucht, und durch diese Versuche ein Beweis für die Existenz einer höheren und einer niederen Oxydationsstufe in belichteten Uranylsalzlösungen erbracht. Durch diese primären Lichtprodukte werden auch die obigen Hemmungswirkungen, sowie das von E. Baur gefundene logarithmische Verhältnis zwischen Lichtstärke und Potentialverschiebung beim Becquerel-Effekt erklärt. Hierdurch erhalten die von G. Trümpler über die Natur der primären Lichtwirkung auf Uranylsalze ausgesprochenen Anschauungen weitergreifende Sicherstellung.

6. Es wurde die bei der photochemischen Zersetzung des Uranylformiates für 1 absorbiertes Energiequantum umgesetzte Anzahl Moleküle berechnet, und $\frac{h\nu}{\varepsilon} = 0{\cdot}4$ gefunden.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und seine allezeit bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Februar 1917.

Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren. III.

Geschwindigkeit der Auflösung einiger Legierungen des Zinks mit Arsen, Blei, Kadmium, Nickel, Platin und Gold.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 14.)

1. Die folgenden Versuche hatten den Zweck zu untersuchen, welchen Einfluss die gewöhnlich im Zink enthaltenen Beimengungen: Arsen, Blei und Kadmium auf dessen Lösungsgeschwindigkeit ausüben. Nachdem durch die Versuche mit Zinkkupferlegierungen nachgewiesen war[1]), dass Kupfer schon in geringen Mengen die Induktionsperiode ganz bedeutend abkürzt und die Lösungsgeschwindigkeit erhöht, war ähnliches auch in bezug auf die hier genannten Metalle zu erwarten, welche sämtlich elektronegativer sind als das Zink. Die Versuche von de la Rive[2]), Spring und van Aubel[3]) und Ericson und Palmaer[4]) machten diese Annahme fast zur Sicherheit. Um so grösser war mein Erstaunen, als die Versuche mit Zinkbleilegierungen ergaben, dass das Blei sogar bei einem ziemlich hohen Gehalt die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks gar nicht erhöht. Und genau dasselbe liess sich auch in bezug auf Legierungen des Zinks mit Arsen und Kadmium feststellen. Daraus lässt sich schliessen, dass in den Versuchen der obengenannten Forscher, welche mit „bleihaltigem Zink" gearbeitet haben, nicht das Blei die aktivierende Wirkung ausübte sondern ein anderes Metall, — wahrscheinlich Eisen oder Kupfer.

Ganz anders verhielten sich das Nickel und die Edelmetalle: Platin und Gold. Diese Metalle zeigten schon in geringsten Mengen eine ganz bemerkenswerte aktivierende Wirkung auf das Zink. Beim

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 213 (1914).

[2]) Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830).

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 465 (1887).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

Gold und Platin genügten schon Beimengungen von 0·01 %, um eine deutliche Wirkung hervorzubringen.

2. Sowohl das verwendete Zink wie auch die als Beimengungen benutzten Metalle, Arsen, Blei und Kadmium waren chemisch reine Präparate der bekannten Marke „Kahlbaum". Nickel, Platin und Gold waren von derselben Firma bezogen, jedoch vom geringeren Reinheitsgrad. Die Legierungen waren durch Zusammenschmelzen beider Metalle in gewogenen Quantitäten hergestellt. Da der Gehalt der Legierungen nur einen sekundären Einfluss auf ihre Lösungsgeschwindigkeit ausübt[1]), so wurde von ihrer Analyse in den meisten Fällen abgesehen. Die Legierungen wurden dann in eine rechteckige eiserne Form ausgegossen, heiss gewalzt, in runde Scheiben geschnitten und an der Oberfläche mit einem scharfen Messer blank poliert.

Sämtliche Versuche wurden ohne Rühren angestellt. Die Methode der Untersuchung wie auch die Bezeichnung der gefundenen und der berechneten Werte sind dieselben, wie in den frühern Mitteilungen über diesen Gegenstand[2]).

3. Legierungen: ***Zn + As***. Es wurden zwei Legierungen untersucht: die eine mit 1 % *As* und die andere mit $2^1/_2$ % *As*. Die 1 %ige Legierung verhielt sich sowohl in $^1/_1$-norm. wie auch in $^2/_1$-norm. Salzsäure ebenso wie reines Zink (vgl. Tabellen 1—3). Die anfängliche Lösungsgeschwindigkeit ist ausserordentlich gering und die Induktionsperiode erstreckt sich sogar in $^2/_1$-norm. Salzsäure auf einige Tage. Durch kurzes Anätzen der Platten in $^5/_1$-norm. Salzsäure wird die Aktivität erhöht, jedoch ohne dass die maximale Aktivität hierbei erreicht wäre (Versuch 5 und 6).

Tabelle 1.

Auflösung einer *Zn-As*-Legierung mit 1 % *As* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·15$ cm. $F = 3·63$ qcm.

Versuch 3.			Versuch 4.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^5$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^5$
60	0·6	3	1380	8·3	2
120	1·0	2	1440	8·9	3
180	1·3	1	1500	10·0	5
240	1·5	1	1560	11·0	5
300	1·9	2	1620	12·0	5
360	2·1	1	—	—	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 222 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 712, 714 (1914).

Tabelle 2.

Auflösung geätzter Platten aus einer *Zn-As*-Legierung mit 1% *As* in 1/1-norm. *HCl* ohne Umrühren.

Die Platten vor dem Versuch 5 Min. in 5/1-norm. *HCl* geätzt.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 5a.			Versuch 6b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	13·3	61	60	24·4	112
120	20·3	32	110	55·4	142
205	31·4	36	195	100·9	167
265	41·3	45	255	144·5	200
325	53·2	55	315	196·3	238
385	66·3	60	375	242·3	234

Tabelle 3.

Auflösung einer *Zn-As*-Legierung mit 1% *As* in 5/1-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 7a.			Versuch 8b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	1·8	8·3	60	1·8	8
120	3·1	6·0	120	2·8	5
180	4·3	5	180	3·5	3
240	5·6	6	240	4·0	2
300	6·9	6	300	4·4	2
360	8·0	5	360	4·7	1
420	9·7	8	420	5·0	1
1410	442·5	120	1400	41·5	10

Die 2·5%ige Arsenlegierung erweist sich aktiver, aber die Induktionsperiode dauert immerhin einige Stunden (Tabelle 4 und 5) und steigt nur langsam an, im Gegensatze zum Kupfer, Nickel, Platin und andern stark aktivierenden Metallen, wo die Lösungsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode sehr scharf ansteigt (vgl. Fig. 1 und 3).

Die Platten, welche aus der 1%igen Legierung geschnitten waren, wurden in allen Versuchen sehr unregelmässig angegriffen, während die Oberfläche der Platten aus der 2·5%igen Legierung nach dem Lösungsvorgang ein sehr gleichmässiges Aussehen hatte.

Wir dürfen aus diesen Versuchen wohl mit Sicherheit schliessen, dass Arsen, als Verunreinigung des Zinks, die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks nicht wesentlich beeinflussen kann. Da nun das Arsen bekanntlich ein stark elektronegatives Element darstellt,

Tabelle 4.

Auflösung einer *Zn*-*As*-Legierung mit 2·5 % *As* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.
$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}629$ qcm.

Versuch 11a.			Versuch 12b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
120	0·7	2	120	2·3	5
180	4·0	15	180	11·3	41
300	92·7	204	240	109	448
330	282	1740	290	520	2260
360	710	3930	300	689	4650
375	974	4845	320	1011	4440

Tabelle 5.

Auflösung einer *Zn*-*As*-Legierung mit 2·5 % *As* in $^3/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.
$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}629$ qcm.

Versuch 13a.			Versuch 14b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
20	6·0	83	20	4·2	58
40	26·1	277	40	17·3	181
60	92·1	910	60	83·3	910
80	305	2940	80	265	2510
100	716	5660	100	698	5960
110	988	7500	110	989	8010

welches in seinen Eigenschaften den Metalloiden nahe steht, bildet dieses sein Verhalten immerhin eine bemerkenswerte Ausnahme von der Theorie der Lokalelemente, nach welcher sich erwarten lässt, dass die Lösungsgeschwindigkeit parallel mit der elektromotorischen Kraft des Elements:

Zn-Säure-Fremdmetall

wachsen sollte[1]).

4. Legierungen: ***Zn* + *Pb***. Zwei Legierungen wurden untersucht: eine Legierung mit 0·1 % Blei und eine Legierung mit 0·5 % Blei. Höhere Konzentrationen kamen nicht in Betracht, weil die Löslichkeit von Blei in flüssigem Zink nur eine geringe ist[2]). Auch in der ½ %igen Legierung liess sich nach dem Ätzen der Platten das Vorhandensein kleiner erstarrter Tröpfchen deutlich beobachten. Damit waren die Be-

[1]) Ericson-Aurén u. Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902).

[2]) Nach Spring und Romanoff beträgt die Löslichkeit des Bleis im flüssigen Zink beim Schmelzpunkt des letzteren nur 1·5 % [Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 29 (1896)].

dingungen für die Bildung der Lokalelemente von vornherein gegeben. Trotzdem war die Lösungsgeschwindigkeit beider Legierungen sowohl in $^1/_1$-norm. Salzsäure wie in $^2/_1$-norm. Salzsäure ganz minimal. Ja, man kann aus den Tabellen 6—10 sogar schliessen, dass durch Zusatz von Blei die Passivität des Zinks noch erhöht wird.

Tabelle 6.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 17a.			Versuch 18b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	1·6	7	60	1·2	6
120	2·2	3	120	1·3	0·5
180	2·7	3	180	1·4	0·5
240	3·0	1	—	—	—
300	3·8	4	300	1·7	0·7

Tabelle 7.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 19a.			Versuch 20b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	1·6	7	60	1·3	6
120	2·6	5	120	2·0	3
180	3·1	3	180	2·3	1
240	3·7	3	240	2·7	2
300	4·6	4	300	3·3	3
405	5·9	3	405	4·0	2

Tabelle 8.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·1 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl*.

Die Platten wurden vor dem Versuch mit $^5/_1$-norm. *HCl* geätzt: bis zur Ausscheidung von $\cong$ 200 ccm H_2.

$\tau = 25^\circ$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}15$ cm. $F = 3{\cdot}63$ qcm.

Versuch 21a.			Versuch 22b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
60	2·8	13	60	2·5	11
120	5·5	12	120	4·6	10
180	8·6	14	180	6·2	7
240	13·8	24	240	9·9	17
300	21·4	35	300	15·0	23
360	29·6	38	360	20·9	27

Tabelle 9.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·5 % *Pb* in $^1/_1$-norm. *HCl*.
$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}467$ qcm.

Versuch 25a.			Versuch 26b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
50	2·5	14	50	2·5	14
110	2·9	2	110	3·0	2
170	4·3	7	170	4·4	7
230	5·7	7	230	6·2	9
290	6·2	2	290	6·8	3
350	6·7	2	350	7·6	4
410	7·6	4	410	9·1	7
1370	15·5	2·4	1370	16·6	2·3

Tabelle 10.

Auflösung einer *Zn-Pb*-Legierung mit 0·5 % *Pb* in $^2/_1$-norm. *HCl*.
$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}10$ cm. $F = 3{\cdot}47$ qcm.

Versuch 23a.			Versuch 24b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
40	0·8	6	40	1·0	7
100	1·3	2	100	1·9	5
160	1·9	3	160	3·1	6
220	2·3	2	220	4·1	5
280	2·5	1	280	5·1	5
400	2·8	1	400	7·8	6

Das geht deutlich aus den Versuchen 21 und 22 hervor, in welchen die Platten vor dem Versuch mit $^5/_1$-norm. Salzsäure bis zur Ausscheidung von ca. 200 ccm Wasserstoff geätzt wurden. Platten aus reinem Zink erreichten nach einer derartigen Vorbehandlung in $^2/_1$-norm. Salzsäure eine konstante Lösungsgeschwindigkeit von ca. 0·3 ccm pro Minute; die 0·1%ige Bleilegierung hingegen gab nur eine Geschwindigkeit von 0·01 ccm; ausserdem bewies das Anwachsen der Lösungsgeschwindigkeit, dass die Induktion noch nicht überwunden war.

Der Habitus der Platten nach dem Lösungsvorgang zeigte ein sehr unregelmässiges Bild: ein grosser Teil der Oberfläche war gar nicht angegriffen. Der geätzte Teil der Oberfläche war aber nicht eben, sondern zeigte Vertiefungen, welche besonders bei den vor dem Versuch geätzten Platten deutlich zum Vorschein kamen.

Da die Passivität der Zink-Bleilegierungen recht auffallend erschien

und zu den vorhandenen Literaturangaben wie auch insbesondere zur Theorie der Lokalströme im schroffen Widerspruch stand, so war es wünschenswert, das Resultat der Lösungsversuche durch andere Experimente zu bestätigen. Die Bestätigung ist in zweierlei Weise erbracht worden.

Es ist bekannt, dass das passive Zink sich in verdünnter Schwefelsäure leicht löst, wenn es mit einem Platindraht berührt wird, wobei der Wasserstoff am Platin erscheint. Diese von Ostwald[1]) als chemische Fernwirkung bezeichnete Erscheinung lässt sich bei Berührung des Zinks mit allen denjenigen Metallen beobachten, welche edler sind als Zink. Nur Blei bildet in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Berührt man ein Stückchen chemisch reines Zink mit einer Bleistange („Kahlbaum"), so beobachtet man keine Wasserstoffentwicklung.

Die andere Erscheinung, welche mit der Theorie der Lokalelemente im Widerspruch steht, ist die Wirkung der Bleisalze auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Salzsäure. Die Salze der Metalle, welche in der Spannungsreihe unter dem Zink stehen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Platin u. a., üben meist einen katalytischen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks aus[2]): sobald das negativere Metall auf der Zinkoberfläche niedergeschlagen wird, werden Lokalelemente gebildet, und es findet eine stürmische Gasentwicklung statt. Bleisalze üben diese Wirkung nicht aus. Ich habe eine gesättigte Lösung von Bleichlorid in $^1/_1$-norm. Salzsäure auf eine Zinkplatte von 1·88 cm Durchmesser wirken lassen. Die Oberfläche des Zinks wurde hierbei mit einem schwammigen schwarzen Niederschlag von Blei bedeckt, aber eine Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks liess sich hierbei nicht beobachten: nach 7 Stunden betrug die Menge des entwickelten Wasserstoffgases kaum 6 ccm!

Aus allen diesen Versuchen darf man schliessen, dass reines Blei keinen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks ausübt.

5. Legierungen: ***Zn* + *Cd*.** Zu einem ähnlichen Schluss be-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 540 (1892).

[2]) Millon, Pogg. Ann. **66**, 449 (1845); Compt. rend. **21**, 37 (1845); Barreswil, Compt. rend. **21**, 292 (1845); Gourdon, Compt. rend. **76**, 1250 (1873); Gladstone u. Fribe, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 299, 814 (1872); **6**, 200, 974 (1873); **10**, 909 (1877); Proc. Roy. Soc. **20**, 218 (1872); Phil. Mag. **45**, 73 (1872); Snyders, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 936 (1878); Selmi, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 138 (1879); **13**, 206 (1880); **14**, 2295 (1881); Ball, Chem. News **74**, 303 (1896); Journ. Chem. Soc. **71**, 641 (1897); Gmelin-Kraut, Lehrb. d. Chemie **4**, I, S. 11, 7. Aufl. 1911.



rechtigen auch die Versuche mit Zink—Kadmiumlegierungen, von denen ich hier einen als Beispiel anführe (Tabelle 11).

Tabelle 11.

Auflösung einer *Zn-Cd*-Legierung mit 1 % *Cd* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Versuchsscheibe herausgeschnitten aus einer gewalzten Platte.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}40$ cm. $F = 3{\cdot}522$ qcm.

Versuch 69.

t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
40	2·4	17
130	3·3	3
190	4·1	4
220	4·4	3
1390	52·4	12

Eine Legierung mit 1 % *Cd* gab in $^2/_1$-norm. Salzsäure nach 24stündiger Einwirkung kaum eine Lösungsgeschwindigkeit von 0·012 ccm. Das ist noch weniger als man bei reinem Zink unter sonst gleichen Umständen findet. Da nun Zink und Kadmium im festen Zustand nicht mischbar sind[1]), so bestand unsre Legierung aus dem Eutektikum mit überschüssigen Zinkkristallen. Die Überspannung des Kadmiums ist noch kleiner als diejenige des Bleis[2]). Wir haben also auch in diesem Fall eine ausgesprochene Ausnahme von der Theorie der Lokalelemente.

6. Legierungen: ***Zn + Ni.*** Schon Tarle[3]) hat bei der Prüfung der Theorie von Ericson und Palmaer gefunden, dass Nickel analog dem Platin die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks bedeutend beschleunigt. Er arbeitete mit Spiralen, welche in den Zinkzylinder eingeschraubt wurden. Anderseits war auch bekannt, dass Nickelsalze, in geringer Menge der Säure hinzugefügt, die Geschwindigkeit der Auflösung „katalytisch" stark vergrössern[4]), und zwar infolge derselben Ursache: der Abscheidung metallischen Nickels auf dem Zink. Es war daher wahrscheinlich, dass das Nickel auch in Form von Legierungen einen ähnlichen Einfluss ausüben wird. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Zur Verwendung kam eine Zinklegierung, welche 0·5 % *Ni* enthalten hat. Sie wurde sowohl in Salzsäure wie auch in Schwefelsäure ver-

1) R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, S. 42. Halle a. S. 1909.
2) Caspari, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 93 (1899).
3) Dissertation, Leipzig. 1912. S. 40.
4) Zitat, vgl. S. 8.

schiedener Konzentrationen untersucht. Die Resultate sind denen ganz ähnlich, welche mit Zink-Kupferlegierungen erhalten wurden[1]). Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen 12—17 angegeben und durch die Fig. 1 veranschaulicht. Die Geschwindigkeitskurven haben denselben Habitus wie die Lösungskurven der Legierungen von Zink mit Kupfer[2]).

Tabelle 12.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 52a.			Versuch 53b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	9·0	162	—	4	72	—
40	63	973	—	26	396	—
60	156	1675	—	84	1045	—
80	255	1785	—	156	1298	—
100	345	1622	(4130)	239	1496	—
120	423	1405	4000	318	1425	3570
140	492	1245	3900	389	1280	3500
160	556	1154	3848	455	1190	3462
180	623	1207	3912	521	1190	3510
190	653	1081	3918	553	1154	3538
		Mittel:	3915		Mittel:	3516

Tabelle 13.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5% *Ni* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten vor dem Versuch in $^2/_1$-norm. *HCl* geätzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 50a.			Versuch 51b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	97	1750	3565	97	1750	3565
40	190	1676	3678	191	1694	3695
60	266	1370	3540	274	1495	3663
80	325	1063	3330	343	1243	3540
100	377	937	3165	403	1080	3470
120	424	846	3030	459	1009	3340
140	473	883	2970	517	1045	3320
160	523	900	2945	574	1026	3325
180	580	1027	3000	634	1081	3375
200	636	1009	3050	688	973	3410
220	688	937	3100	739	919	3440
		Mittel:	3398		Mittel:	3468

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 216 (1914).

[2]) Ebenda S. 224.

Tabelle 14.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten gewalzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 56a.			Versuch 57b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	2	72	—	4	144	—
20	23	757	—	175	6160	—
30	212	6820	—	420	8840	—
40	428	7780	—	618	7140	(8790)
50	594	5980	(7320)	772	5560	(8080)
60	732	4970	(6920)	905	4795	(7680)
70	852	4325	6630	1020	4145	7340
80	961	3924	6430	1128	3895	7130
90	1056	3423	6210	1215	3138	6840
		Mittel:	6420		Mittel:	7100

Tabelle 15.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 58a.				Versuch 59b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	125	4505	—	10	156	5621	—
20	276	5440	—	20	331	6304	—
30	391	4146	(4720)	30	459	4612	(5360)
40	485	3390	(4380)	40	574	4143	(5230)
50	564	2847	4070	50	674	3605	5030
60	645	2919	3980	60	770	3036	4940
70	724	2847	3950	70	862	2909	4890
80	798	2668	3900	75	906	3182	4865
90	868	2523	3860	—	—	—	—
95	902	2450	3840	—	—	—	—
		Mittel:	3933			Mittel:	4931

Wir sehen zunächst ein steiles Ansteigen der Lösungsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode. Nach Ablauf der Induktion fällt die Kurve zunächst rasch ab, später folgt sie dem Gesetz von Boguski. Die Dauer der Induktionsperiode ist nur wenig grösser als bei den Legierungen mit Kupfer von demselben Gehalt.

Die Auflösung der Platten findet sehr regelmässig statt: man erhält nach dem Versuch eine vollkommen glatte Oberfläche, welche mit einem dunkelblauen Niederschlag gleichmässig bedeckt ist.

Tabelle 16.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 67a.			Versuch 68b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	8	288	—	9	324	—
20	43	1261	—	49	1442	—
30	87	1586	—	94	1622	—
40	132	1622	—	139	1622	—
50	178	1658	(3740)	184	1622	(3675)
60	223	1622	(3770)	227	1550	(3650)
70	261	1373	3610	263	1298	3490
80	298	1334	3535	297	1225	3375
90	334	1298	3500	329	1154	3295
100	369	1261	3480	359	1081	3205
110	399	1081	3410	388	1045	3170
120	430	1116	3380	417	1045	3140
130	459	1045	3350	443	937	3090
		Mittel:	3470		Mittel:	3252

Tabelle 17.

Auflösung einer *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni* in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren.

Fortsetzung der Versuche 67 und 68 mit frischer Säure.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·88$ cm. $F = 2·775$ qcm.

	Versuch 67a.			Versuch 68b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	47	1695	3440	44	1586	3210
20	93	1659	3465	88	1586	3265
30	139	1659	3510	132	1586	3330
40	184	1623	3550	172	1443	3315
50	224	1442	3520	211	1406	3295
60	263	1406	3500	246	1262	3250
70	298	1261	3450	280	1226	3215
80	330	1154	3390	311	1118	3165
90	361	1118	3340	342	1118	3140
100	392	1118	3310	370	1010	3095
110	422	1081	3290	397	974	3060
120	450	1010	3260	424	974	3030
130	477	974	3230	449	902	3000
140	504	974	3215	475	938	2985
150	528	866	3185	501	938	2980
		Mittel:	3380		Mittel:	3160

Im Sinne der Theorie der Lokalelemente werden wir annehmen, dass die rasche Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit durch die Vergrösserung der Kathodenfläche der Lokalelemente bedingt wird, welche

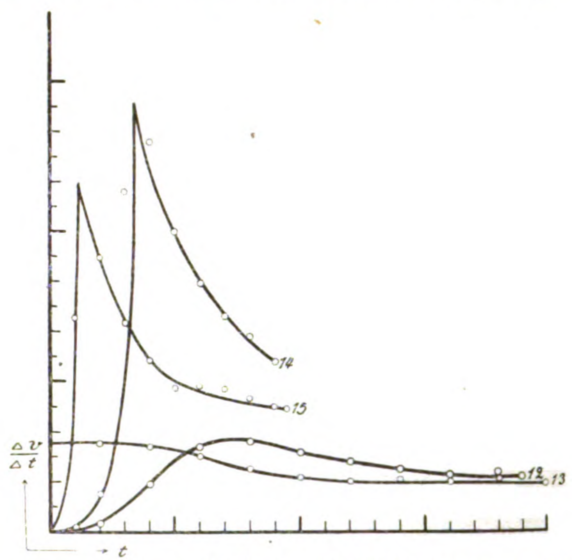


Fig. 1. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni*:
Nr. 12: in $^1/_2$-norm. *HCl*. Nr. 14: in $^1/_1$-norm. *HCl*.
Nr. 13: in $^1/_2$-norm. *HCl* (aktive Platte). Nr. 15: in $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

infolge der allmählichen Herauslösung des Zinks aus der oberflächlichen Schicht stattfindet. Gleichzeitig wird aber die Oberfläche des Zinks ver-

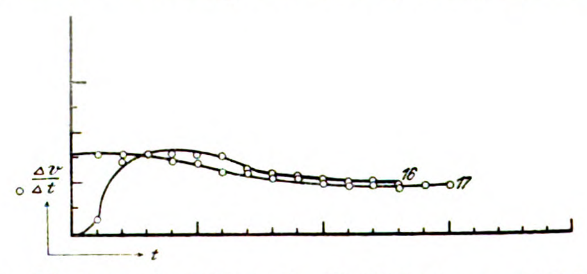


Fig. 2. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Ni*-Legierung mit 0·5 % *Ni*.
Nr. 16: in $^1/_2$-norm. H_2SO_4. Nr. 17: in $^1/_2$-norm. H_2SO_4 (aktive Platte).

kleinert. Ist die gesamte Kathodenfläche der Gesamtfläche der Anoden gleich geworden, so ist dadurch die maximale Lösungsgeschwindigkeit erreicht. Durch den nachfolgenden Lösungsvorgang wächst die Nickelschicht in ihrer Ausdehnung und bedeckt schliesslich die ganze Oberfläche der Legierung. Dadurc wird die Diffusion frischerh Säure

zum Metall verlangsamt, und die Lösungsgeschwindigkeit nimmt infolgedessen rasch ab. Daher nehmen auch die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Stadium der Reaktion ab. Wird endlich ein stationärer Zustand erreicht (d. h. wenn der Niederschlag des Nickels auf der Oberfläche des zu lösenden Metalls eine gewisse Dicke erreicht hat), so nähern sich auch die Konstanten einem Grenzwert.

Werden aber die Platten vor dem Versuch geätzt (Tabelle 13 u. 17), so fällt die Induktion fort und die Geschwindigkeitskonstanten zeigen einen etwas abnehmenden Gang, welcher für alle Versuche, in denen die Flüssigkeit nicht gerührt wird, charakteristisch ist. In diesem Punkte haben wir also eine völlige Analogie mit dem Verhalten reiner Metalle in Säuren[1]).

Weiter lehren uns noch die Tabellen, dass die Konstanten von der Konzentration der Säure abhängig sind. In $^1/_1$-norm. Salzsäure hat die Konstante fast den doppelten Wert wie in $^1/_2$-norm. Salzsäure, während in der Schwefelsäure der Einfluss der Säurekonzentration viel weniger hervortritt. Die Lösungsgeschwindigkeit ist also in der Schwefelsäure der Konzentration fast proportional, während sie in Salzsäure stärker zunimmt, als die Konzentration. In diesem Punkte stimmen also meine Resultate mit denjenigen Folgerungen, zu welchen Ericson-Aurén in seiner Untersuchung des unreinen Zinks gelangt ist[2]). Und weiter stimmen unsere Versuche auch in dem auffallenden Umstand überein, dass — bei gleichem Dissociationsgrad — die Schwefelsäure das Metall schneller auflöst als Salzsäure.

7. Legierungen: ***Zn + Pt.*** Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei Legierungen des Zinks mit Platin gefunden. Zur Untersuchung gelangten nur sehr verdünnte Legierungen, nämlich eine Legierung mit 0·1 % Platin und eine mit 0·01 % Platin. Die Induktionsperiode ist in beiden Fällen recht lang: sie dauert länger als bei der Auflösung der Zink-Nickellegierungen. Die Konstanten stimmen untereinander ganz gut überein und sind weniger abhängig von der Anfangskonzentration der Säure. Die Resultate sind in den Tabellen 18—22 angegeben (vgl. auch Fig. 3).

Besonders bemerkenswert sind die Resultate, welche mit der 0·01 %-igen Legierung erhalten wurden; es zeigt sich, dass schon diese geringe Menge Platin, welche an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit steht, genügt, um das Zink im ganz bedeutendem Grade zu aktivieren. Denn reines Zink löst sich in $^1/_1$-norm. Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 720 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1901); **45**, 184 (1903).



praktisch gar nicht auf[1]), und in $^1/_1$-norm. Salzsäure geht die Auflösung in kaum messbarer Menge von statten[2]). Es genügt aber schon ein Zusatz von 0·01 % Platin, um das Bild total zu verändern: schon nach Verlauf einiger Stunden wird die maximale Lösungsgeschwindigkeit erreicht, worauf der Lösungsprozess in normaler Weise vor sich geht. Der Angriff der Säure findet anfangs nur unregelmässig statt, später wird die ganze Oberfläche gleichmässig angegriffen; zum Schluss der Versuche waren die Platten fast völlig aufgelöst (wodurch der Wert der Konstanten in den Tabellen 21 und 22 etwas erniedrigt wurde).

Tabelle 18.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Platten heiss gewalzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$ cm. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 77a.			Versuch 78b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·4	14	—	0·5	17	—
20	3	88	—	1·9	44	—
30	11	271	—	2	3	—
40	35	812	—	4	63	—
50	82	1590	—	8	135	—
60	169	2950	—	22	442	—
70	316	4650	—	53	1050	—
80	492	5560	—	111	1965	—
90	662	5380	7250	213	3230	—
100	814	4810	7120	353	4430	—
110	956	4490	7090	534	5720	—
120	1070	3610	6840	691	4960	6790
130	—	—	—	838	4650	6820
		Mittel:	7075		Mittel:	6805

8. Legierung: ***Zn + Au.*** Auch Gold übt schon in geringer Menge einen ähnlichen Einfluss wie Platin aus. Zusatz von 0·01 % Gold genügt, um das Zink deutlich zu aktivieren (Tabelle 23). In unseren Versuchen mit $^2/_1$-norm. Salzsäure ist die Lösungsgeschwindigkeit schon nach 200 Minuten auf 4 ccm Wasserstoff pro Minute angestiegen, während in einem analogen Versuch mit reinem Zink die Lösungsgeschwindigkeit nach 24 Stunden kaum 0·3 ccm betrug[3]). Man

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 716 (1914).
[2]) Ebenda S. 717.
[3]) Ebenda S. 718.

Tabelle 19.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^1/_2$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. *HCl* geätzt bis zur Ausscheidung von ca. 300 ccm Wasserstoff (40 Min.).

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 79a.			Versuch 80b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	10	340	—	10	340	—
20	22	406	—	20	340	—
30	37	508	—	34	442	—
40	56	644	—	50	506	—
50	77	711	—	71	711	—
60	102	846	—	95	812	—
70	130	948	—	122	914	—
80	163	1120	—	151	982	—
90	197	1150	—	183	1080	—
100	234	1250	—	220	1250	—
110	273	1320	—	257	1250	—
120	319	1560	—	299	1420	—
130	376	1930	—	347	1630	—
140	431	1860	5220	393	1560	4215
150	486	1860	5380	440	1590	4380
160	537	1730	5400	487	1590	4505
170	583	1560	5350	532	1520	4575
180	626	1460	5300	578	1560	4690
		Mittel:	5330		Mittel:	4470

Tabelle 20.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in $^1/_1$-norm. *HCl* bis zur Ausscheidung von ca. 200 ccm Wasserstoff geätzt.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 1·94$ cm. $F = 2·952$ qcm.

	Versuch 81a.			Versuch 82b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	19	613	—	18	610	—
20	68	1660	—	67	1660	—
30	155	2950	—	156	3015	—
40	279	4200	—	283	4300	—
50	383	3520	3975	387	3520	4020
60	485	3450	4040	489	3450	4050
70	572	2950	3900	580	3080	3975
80	661	3015	3890	670	3050	3960
		Mittel:	3950		Mittel:	4000

Tabelle 21.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·01 % *Pt* in 1/1-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden vor dem Versuch in 1/1-norm. *HCl* bis zur Ausscheidung von 100 ccm Wasserstoff geätzt (ca. 3 Stunden).

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·10$ cm. $F = 3·493$ qcm

	Versuch 83a.			Versuch 84b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	29	830	—	30	758	—
20	57	801	—	58	801	—
30	89	916	—	87	830	—
40	125	1030	—	122	1000	—
50	169	1260	—	160	1090	—
60	216	1350	—	203	1230	—
70	264	1370	—	248	1290	—
80	315	1460	—	296	1370	—
90	367	1490	—	347	1460	—
100	408	1170	1366	402	1570	—
110	441	944	1237	452	1430	1680
120	472	887	1175	501	1400	1680
130	—	—	—	545	1260	1644
		Mittel:	1260		Mittel:	1670

Tabelle 22.

Auflösung einer *Zn-Pt*-Legierung mit 0·01 % *Pt* in 1/1-norm. H_2SO_4 ohne Umrühren. Beide Platten wurden vor dem Versuch in 1/1-norm. H_2SO_4 bis zur Ausscheidung von 100 ccm H_2 geätzt; die erste Platte wurde bedeutend schneller aktiviert als die zweite.

$\tau = 25°$. $V = 250$ ccm. $D = 2·10$ cm. $F = 3·493$ qcm.

	Versuch 85a.			Versuch 86b.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	22	629	—	23	659	—
20	66	1260	—	68	1290	—
30	115	1400	—	133	1860	—
40	181	1890	—	220	2490	—
50	268	2490	—	328	3090	—
60	359	2600	—	425	2775	3212
70	446	2490	2900	521	2745	3258
		Mittel:	2200		Mittel:	3235

sieht daraus, welchen grossen Einfluss schon die geringsten Spuren der edleren Metalle auf die Auflösung des Zinks ausüben. Man kann mit einer grossen Wahrscheinlichkeit annehmen, dass wenn

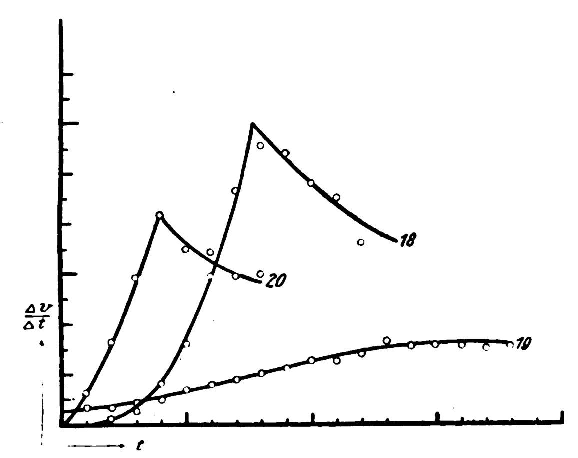


Fig. 3. Lösungsgeschwindigkeit der *Zn-Pt*-Legierung mit 0·1 % *Pt*:
Nr. 18: in $^1/_1$-norm. *HCl*. Nr. 19: in $^1/_2$-norm. *HCl* (geätzt).
Nr. 20: in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 (geätzt).

Tabelle 23.

Auflösung einer *Zn-Au*-Legierung mit 0·01 % *Au* in $^2/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren. Die Platten wurden heiss gewalzt und an der ebenen Oberfläche glatt abgeschliffen.

$\tau = 25^{\circ}$. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}13$ cm. $F = 3{\cdot}563$ qcm.

	Versuch 89a.		Versuch 90b.	
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t}\cdot 10^3$
10	1	28	1	28
20	2	28	2	28
30	3	28	3	28
40	4	28	4	28
50	6	56	6	56
60	11	140	9	84
70	18	196	16	196
80	29	309	26	281
90	47	505	43	476
100	69	618	66	645
110	99	842	92	730
120	131	898	124	898
130	169	1065	162	1065
140	214	1260	211	1395
150	266	1460	266	1540
160	324	1630	330	1795
170	402	2190	418	2470
180	484	2300	522	2920
190	590	2975	672	4205
200	741	4240	880	5830

es uns jemals gelingen sollte **absolut** reines Zink herzustellen, dieses Metall sich in starken Säuren unterhalb einer gewissen Konzentration, welche zwischen $^1/_1$-norm. und $^1/_2$-norm. liegt, gar nicht lösen würde.

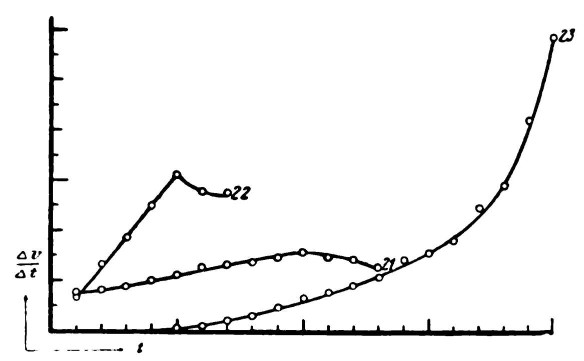


Fig. 4. Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen von *Zn* mit *Au*.
Nr. 21: $Zn + 0{\cdot}01\,\%$ *Pt* in $^1/_1$-norm. *HCl* (geätzt).
Nr. 22: $Zn + 0{\cdot}01\,\%$ *Pt* in $^1/_1$-norm. H_2SO_4 (geätzt).
Nr. 23: $Zn + 0{\cdot}01\,\%$ *Au* in $^2/_1$-norm. *HCl* (frische Platte).

9. Zusammenfassung. Wir kommen auf Grund der angeführten Versuche zu folgenden Schlüssen:

1. Arsen, Blei und Kadmium bewirken keine Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks.

2. Diese Tatsache steht in Widerspruch zur „Theorie der Lokalelemente“.

3. Nickel, Platin und Gold bewirken schon in den geringsten Mengen (0·01 %) eine merkliche Aktivierung des Zinks.

4. Es kann als wahrscheinlich hingestellt werden, dass absolut reines Zink von starken Säuren mittlerer Konzentration gar nicht angegriffen wird.

Herrn Ing.-Technologen A. Dinberg spreche ich an dieser Stelle für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.
Juni 1914.

Über die Löslichkeit der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen, I.

Von

W. M. Fischer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 14.)

Die Löslichkeit der meisten wasserfreien Salze in Alkoholwassergemischen sinkt gewöhnlich mit wachsender Alkoholkonzentration[1]). Was die Löslichkeit wasserhaltiger Salze anbetrifft, so ist von H. Goldschmidt[2]) abgeleitet worden, dass dieselbe durch Hinzufügen von Alkohol, Harnstoff, Glycerin und überhaupt einem Nichtelektrolyten zur wässerigen Lösung erhöht wird, da deren Gegenwart in den Lösungen dieser Salze den Umwandlungspunkt eines höhern Hydrates in ein niedrigeres erhöht. Das gleiche gilt auch für die Umwandlung eines Hydrates in das wasserfreie Salz. Hierbei wird angenommen, dass die Löslichkeit des wasserfreien Salzes durch die Anwesenheit eines Nichtelektrolyten nicht oder wenig verändert wird.

Dieses theoretische Ergebnis realisierte Goldschmidt an dem Beispiel zweier wasserhaltiger Salze des p-Nitrophenolnatriums:

$$C_6H_4 . NO_2 . ONa . 2\,H_2O \text{ und } H_6H_4 . NO_2 . ONa . 4\,N_2O,$$

deren Löslichkeit bei Gegenwart von Nichtelektrolyten erhöht wird. Eine Ausnahme bildet der Äthylalkohol, welcher auf die Löslichkeit dieser Salze in Wasser scheinbar ohne Einfluss ist, denn Goldschmidt erhielt fast dieselben Werte der Löslichkeit in reinem Wasser wie in normalen Alkohollösungen. Später wurde der Einfluss der Nichtelektrolyte auf die Löslichkeit wasserhaltiger Salze von R. Löwenherz[3]) und C. Hudson[4]) geprüft, welche zu dem Ergebnis gelangten, dass man den Satz

---

[1]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907. S. 143. W. Herz und M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie 45, 262 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 145 (1895). W. Herz u. G. Andres, Zeitschr. f. anorg. Chemie 52, 164 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 79 (1895).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 821 (1908).

bezüglich der Erhöhung der Löslichkeit wasserhaltiger Salze durch Nichtelektrolyte nicht verallgemeinern darf, da nur in den seltensten Fällen die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nicht verändert wird. So wird z. B. die Löslichkeit des Glaubersalzes $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ in Wasser durch Harnstoff stark erniedrigt, da hier die Erhöhung der Löslichkeit des Hydrates klein gegenüber der Verminderung der Löslichkeit des wasserfreien Salzes ist. In neuerer Zeit haben J. D'Ans und Siegler[1]) die Löslichkeit der Nitrate von Baryum, Strontrium und Calcium in Alkohol-Wassergemischen untersucht und fanden gleichfalls eine Verminderung der Löslichkeit.

Für die Untersuchung der Ausscheidungsgeschwindigkeit des Natriumpikrates, $C_6H_2(NO_2)_3 . ONa . H_2O$, aus übersättigten Lösungen musste die Löslichkeitsisotherme dieses Salzes in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 25° bestimmt werden. Die ausgeführten Bestimmungen zeigten einen bisher nicht beobachteten Verlauf der Löslichkeitsisotherme. Die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol-Wassergemischen sinkt zuerst mit steigendem Alkoholgehalt, geht durch ein Minimum (25 vol.-% Alkohol), dann steigt dieselbe bis zu einem Maximum (50 vol.-% Alkohol) und sinkt dann abermals bis zum zweiten Minimum (95—99 vol.-% Alkohol); in absolutem Äthylalkohol erweist sich die Löslichkeit dieses Salzes grösser als in reinem Wasser.

Um Aufschluss über diesen sonderbaren Verlauf der Isotherme zu erhalten, mussten folgende Fragen gelöst werden: 1. Ist die obige Isotherme nur dem Natriumpikrat eigen, oder aber zeigt sie sich auch bei den andern Salzen der Pikrinsäure? 2. Ist das Auftreten der Minima und Maxima davon abhängig, ob als feste Phase bei der Löslichkeitsbestimmung ein wasserhaltiges oder wasserfreies Salz vorliegt? 3. Wie ist der Verlauf dieser Isotherme für andere Nitrophenolsalze überhaupt? 4. Ist dieser Typus einer Löslichkeitsisotherme nur für Äthylalkohol-Wassergemische charakteristisch, oder aber tritt er auch in andern Lösungsmittelmischungen wie Methylalkohol-Wasser, Aceton-Wasser auf? Dann erst konnte die Frage bezüglich der Ursache dieses eigenartigen Verlaufes diskutiert werden.

Ausser der Löslichkeitsisotherme bei 25° und 0° des Natriumpikrates, welches mit einem Molekül Wasser kristallisiert, wurden diese Isothermen für das Baryumpikrat, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Na . 5\,H_2O$, und das ohne Wasser kristallisierende Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, bei 25° bestimmt. Auch bei diesen Salzen zeigte sich derselbe Verlauf der Löslichkeit mit zwei Minima und einem Maximum. Aus den Bestimmungen der Lös-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 35 (1913).

lichkeit des Kaliumpikrates kann man schliessen, dass der Charakter der Isotherme nicht durch den Wassergehalt des Salzes bedingt wird.

Um auf die dritte Frage antworten zu können, sind die Löslichkeiten nachfolgender Nitrophenolsalze ermittelt worden: *p*-Nitrophenolnatrium, $C_6H_4 . NO_2 . ONa . 2\,H_2O$ und $C_6H_4 . NO_2 . ONa . 4\,H_2O$; (1, 2, 4), Dinitrophenolnatrium, $C_6H_3(NO_2)_2ONa . H_2O$ $(OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4)$; (1, 2, 4) Chlornitrophenolnatrium, $C_6H_3 . Cl . NO_2 . ONa . H_2O$ $(OH : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4)$ und dinitrosalicylsaures Baryum, $[C_6H_2(NO_2) . OH . COO .]_2 Ba$, wobei letzteres Salz kein eigentliches Nitrophenolsalz ist. Sämtliche Salze besitzen denselben Charakter der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen, wie die Salze der Pikrinsäure.

Zur Beantwortung der vierten Frage wurden die Löslichkeiten des Dinitrophenolnatriums und des Kaliumpikrates in Gemischen von Aceton und Wasser, sowie Methylalkohol-Wasser bestimmt. In Acetonwassergemischen ergaben beide Salze ein Maximum der Löslichkeit, d. h. dieselbe besitzt denselben Charakter wie nach den Bestimmungen von Herz und Knoch[1]) die Löslichkeit von $KMnO_4$, $B(OH)_3$ und Bernsteinsäure in diesen Lösungsmittelgemischen. In Gemischen von Methylalkohol und Wasser weist das Dinitrophenolnatrium nur ein Minimum der Löslichkeit bis 95—99°/₀ Alkohol auf, und in absolutem Methylalkohol ist die Löslichkeit wieder grösser als in reinem Wasser, was mit den Angaben von Lobry de Bruyn[2]) über die Löslichkeit der wasserhaltigen Salze in absolutem Alkohol übereinstimmt. Die Löslichkeitsisotherme des Kaliumpikrates ist von der vorhergehenden etwas verschieden, indem hier die Löslichkeit bis zur Konzentration von 60 vol.-$^0/_0$ CH_3OH langsam und dann von 60—95 vol.-$^0/_0$ CH_3OH rasch bis zu einem Minimum bei 95 vol.-$^0/_0$ CH_3OH abnimmt (Fig. 6). Die Isotherme des Dinitrophenolnatriums scheint übrigens auch nicht ganz stetig zu verlaufen, jedoch liegen hier die Abweichungen fast innerhalb der Fehlergrenze. In Gemischen von Aceton und Wasser, sowie Methylalkohol und Wasser ist der Charakter der Löslichkeitsisotherme der Nitrophenolsalze somit ein ganz anderer.

Auf die Frage wodurch diese eigenartige Löslichkeitsisotherme in Äthylalkohol-Wassergemischen bedingt wird, könnte man zunächst geneigt sein zu antworten, dass dieselbe durch die Hydrate des Alkohols verursacht wird, und die Minima und Maxima der Löslichkeit in bestimmten Alkoholhydraten entsprechen. Wie im experimentellen Teil gezeigt werden

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 315 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 588 (1894).

wird, verschieben sich diese Minima und Maxima je nach der Natur des Salzes, was den Einfluss der Alkoholhydrate ausschliesst, ferner müssten in diesem Falle auch andere Salze sowohl anorganische wie organische denselben Charakter der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen aufweisen.

Zweitens könnte man annehmen, dass mit wachsender Alkoholkonzentration der Dissociationsgrad der gelösten Salze sich nicht linear ändert, was man durch die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit nachweisen könnte. Die ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit fast gesättigter Lösungen von Natriumpikrat in 15, 25, 35, 50 und 60% Äthylalkohol, sowie die Leitfähigkeiten desselben Salzes bei wachsender Verdünnung in 50 und 65% Alkohol ergaben keine diskontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit, vielmehr verhält sich das Natriumpikrat wie andere Salze[1]). Hierfür sprechen auch die Messungen der Viscosität der Lösungen dieses Salzes bei derselben Salz- und wachsender Alkoholkonzentration.

Nach A. Hantzsch[2]) gehören die Nitrophenole zu der Klasse der Pseudosäuren, d. h. Stoffen mit veränderlicher Konstitution. Die Nitrophenole als solche sind farblos oder fast farblos und besitzen die Konstitution:

OH

NO_2

Die Salze der Nitrophenole sind stark farbig, indem sie sich von der *aci*-Form der Nitrophenole ableiten, deren Konstitution die folgende sein kann:

O

$N \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}$

Es ist möglich, dass in der wässerigen Lösung der Nitrophenolsalze ein Gleichgewicht der beiden Isomeren vorhanden ist:

---

[1]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 349 (1907).

welches unter dem Einfluss des Alkohols nach dieser oder jener Richtung verschoben wird.

Falls diese Annahme richtig ist, so muss sich die Farbe konzentrierter Lösungen der Nitrophenolsalze gleichfalls nicht linear, wie die Löslichkeit, mit steigender Alkoholkonzentration, ändern. Die quantitative Untersuchung der Absorption der konzentrierten Lösungen der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen mittels des Spektrophotometers von Martens-Grünbaum zeigte auch, dass hier keine lineare Veränderung der Farbe auftritt. Leider besass der zur Verfügung stehende Apparat keine Vorrichtung zum Konstanthalten der Temperatur, weswegen nur ein Teil der Lösungen untersucht werden konnte, wobei die Messungen mehr qualitativen Charakter tragen.

Für die obige Erklärung der Ursache der Isotherme der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen spricht auch die von Scharwin[1]) ausgeführte Untersuchung der Veränderung von Farbe der Nitrophenole in absolutem Alkohol, sowie in Mischungen mit Wasser in Abhängigkeit von der Verdünnung, welche in Wasser und in Alkohol nach einem andern Gesetz erfolgt als wie in Alkohol-Wassermischungen. Ferner die neuerdings ausgeführte Untersuchung von Bostini[2]) über die Absorptionsspektra der Lösungen der Nitrophenole in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.

Waljaschko[3]) kommt in seinen Studien über die Absorptionsspektra der Nitrophenole in wässerigen und alkoholischwässerigen Lösungen gleichfalls zu dem Ergebnis, dass die Nitrophenole in zwei Formen in Lösung existieren.

In der zweiten Mitteilung hoffe ich, nach der Fertigstellung des Thermostaten für das Spektrophotometer quantitative Messungen der Absorption, sowie weitere Angaben über die Löslichkeit von Nitrokörpern in Alkohol-Wassergemischen bringen zu können.

---

[1]) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 237 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914).

[3]) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 961 (1910).

Experimenteller Teil.

Die Äthylalkohol-Wassergemische sind mittels eines genauen Alkoholmeters hergestellt worden, und die in Tabellen angegebenen % bedeuten Volumprozente.

Die Löslichkeit wurde durch Schütteln des gepulverten Salzes mit dem entsprechenden Lösungsmittel in gut verschlossenen Fläschchen im Thermostaten bei 25°; Herauspipettieren eines bestimmten Volumens der gesättigten Lösung und Bestimmung des gelösten Salzes durch Wägung des nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im gewogenen Schälchen zurückbleibenden Rückstandes oder aber durch Titration bestimmt. Für die Bestimmung bei 0° wurde ein Zylinder verwendet, in welchem ein elektrisch betriebener Rührer rotierte; der Zylinder stand in einem grossen Gefäss mit Eis.

Der absolute Äthyl- und Methylalkohol stand längere Zeit über gebranntem Kalk, wurde mehrere Stunden mit frischem Kalk gekocht und abdestilliert.

1. Natriumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$.

Als Ausgangsmaterialien diente reine, zweimal aus Wasser auskristallisierte Pikrinsäure (von Merck) und reines $NaOH$. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung, mit einer kalibrierten Pipette, an deren Ende sich ein Filter aus dünnem Stoff befand, entnommen und in einem Glasschälchen mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Verteilung des HCl verdampft. Der in ausgekochtem Wasser gelöste Rückstand konnte dann als freie Pikrinsäure mit $^1/_{20}$-norm. $Ba(OH)_2$ und Phenolphtalein als Indikator sehr scharf titriert werden.

Kontrollanalysen: 1. Eingewogen 0·5 g $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$. Für die Titration verbraucht 35·38 ccm $Ba(OH)_2$ (10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl — 19·01 ccm $Ba(OH)_2$). Gefunden 0·5002 g.

2. Eingewogen 0·4722 g des Salzes. Für die Titration verbraucht 33·4 ccm $Ba(OH)_2$ von demselben Titer. Gefunden 0·4729 g.

Bei den ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen im Bereich von 10—100 % Alkohol ist, als feste Phase, das wasserhaltige Salz zugegen. Bei der Kristallisation aus absolutem, siedendem Äthylalkohol wird das Salz entwässert. Wasserfrei kann es erhalten werden durch längeres Erwärmen im Trockenschrank auf 130—140°; an der Luft zieht das Salz äusserst begierig Wasser an.

In der Tabelle 1 sind die Löslichkeiten des Natriumpikrates in Grammen wasserfreien Salzes in 10 ccm bei 25 und 0° gesättigter Lösung enthalten. In Fig. 1 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

25°		0°	
% C_2H_5OH	Löslichkeit in g Salz in 10 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in g Salz in 10 ccm
0	0·4280	0	0·1824
5	0·3741	5	0·1426
10	0·3326	10	0·1169
15	0·3017	15	0·0964
20	0·2816	20	0·0816
25	0·2744	25	0·0721
30	0·2789	30	0·0718
35	0·2994	35	0·0755
40	0·3145	40	0·0843
45	0·3313	45	0·1042
50	0·3409	50	0·1125
55	0·3313	55	0·1293
60	0·3245	60	0·1277
65	0·3047	80	0·0884
70	0·2777	90	0·0547
75	0·2465	95	0·0449
80	0·1948	100	0·2683
85	0·1537		
90	0·1247		
95	0·0873		
100	0·4438		

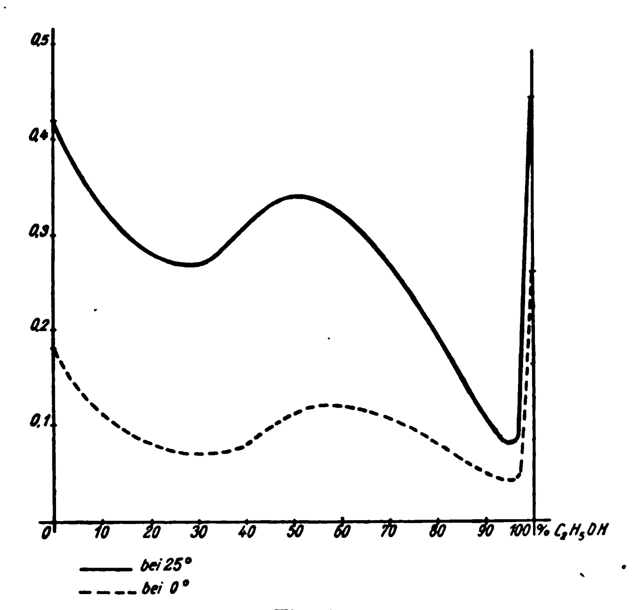


Fig. 1.

2. Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$.

Das Salz wurde aus reiner Pikrinsäure und KOH hergestellt. Die Analysen der gesättigten Lösungen wurden durch Eindampfen von 20 ccm in gewogenen Schälchen und Trocknen bei 105° ausgeführt. In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Löslichkeiten bei 25° in Grammen Salz

Tabelle 2.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm
0	0·645	55	0·598
10	0·559	60	0·577
15	0·775	65	0·546
20	0·750	70	0·485
25	0·453	75	0·410
30	0·472	80	0·326
35	0·484	85	0·227
40	0·533	90	0·174
45	0·560	95	0·100
50	0·582	100	0·184

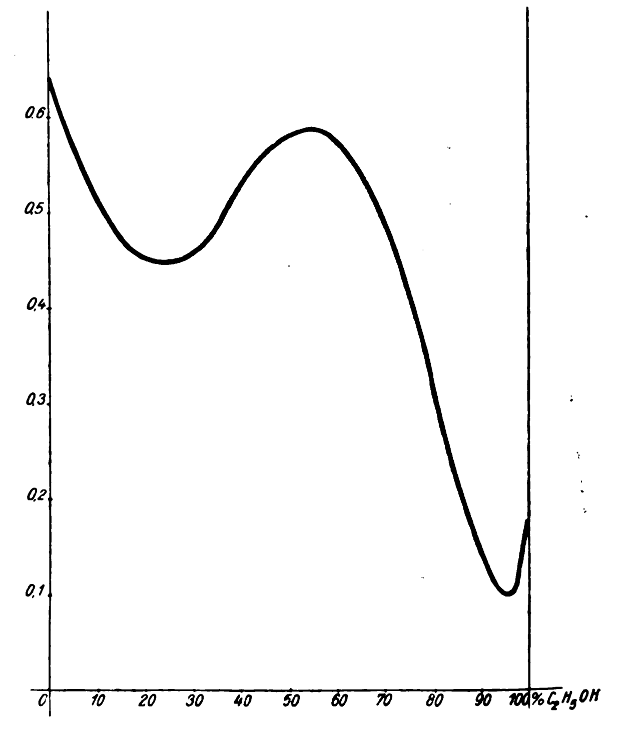


Fig. 2.

pro 100 ccm Lösung zusammengestellt. Fig. 2 gibt die Resultate graphisch wieder.

8. Baryumpikrat, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba . 5H_2O$.

Das Salz wurde aus Natriumpikrat und $BaCl_2$ und Umkristallisieren aus Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur kristallisiert es mit 5 Mol. Wasser. Da beim Eindampfen mit HCl sich ein saures Salz bilden kann, und beim Eindampfen und nachherigem Trocknen verschiedene Mengen Wasser verloren werden, so wurden für die Analyse 10 ccm der gesättigten Lösung mit überschüssiger $^1/_4$-norm. Na_2CO_3 versetzt, das $BaCO_3$ abfiltriert und ausgewaschen und im Filtrat das überschüssige Na_2CO_3 mit $^1/_4$-norm. HCl titriert.

Kontrollbestimmungen: 1. Eingewogen 0·6478 g Salz. Hinzugegeben 20 ccm $^1/_4$-norm. Na_2CO_3. Zum Zurücktitrieren verbraucht 12·50 ccm $^1/_4$-norm. HCl. Gefunden 0·6409 g Salz.

2. Eingewogen 0·7036 g Salz. Hinzugegeben 20 ccm $^1/_4$-norm. Na_2CO_3. Zum Zurücktitrieren verbraucht 11·80 ccm $^1/_4$-norm. HCl. Gefunden 0·7006 g Salz.

Die erhaltenen Löslichkeitswerte bei 25° sind in der Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Bei der Konzentration zwischen 40—50 % Alkohol erleidet die Löslichkeitskurve eine Unterbrechung. In 45 % Alkohol gelingt es nicht, genaue Werte der Löslichkeit zu erhalten, da bei jeder einzelnen Bestimmung verschiedene Werte erhalten werden. Bei dieser Konzentration des Alkohols verliert das Salz 1 Mol Wasser und geht über in $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba . 4H_2O$. Zur Kontrolle wurde das nach Ausführung der Löslichkeitsbestimmung zurückbleibende Salz zwischen Filtrierpapier abgepresst und darin durch Eindampfen mit H_2SO_4 das Baryum bestimmt.

Tabelle 3.

% C_2H_6OH	Löslichkeit in g wasserfr. Salzes in 10 ccm	% C_2H_7OH	Löslichkeit in g wasserfr. Salzes in 10 ccm
0	0·1260	55	0·3335
10	0·1037	60	0·3483
15	0·0889	65	0·3483
20	0·0963	70	0·3335
25	0·1260	75	0·3261
30	0·1482	80	0·3187
35	0·1704	85	0·3186
40	0·2149	90	0·3113
45	0·1260, 0·1842, 0·2340	95	0·2964
50	0·3187	100	0·5336

Analysen: 1. Salz aus 35 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·3032 g Salz; erhalten 0·1012 g $BaSO_4$. Wassergehalt 5·1 Mol.

2. Salz aus 60 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·2945 g Salz; erhalten 0·1030 g $BaSO_4$. Wassergehalt 4·1 Mol.

Dass bei höherer Konzentration als 45 % Alkohol das Salz einen Teil des Wassers verliert, erkennt man auch daran, dass das Salz zusammenbackt und das feine Pulver kristallinisch wird.

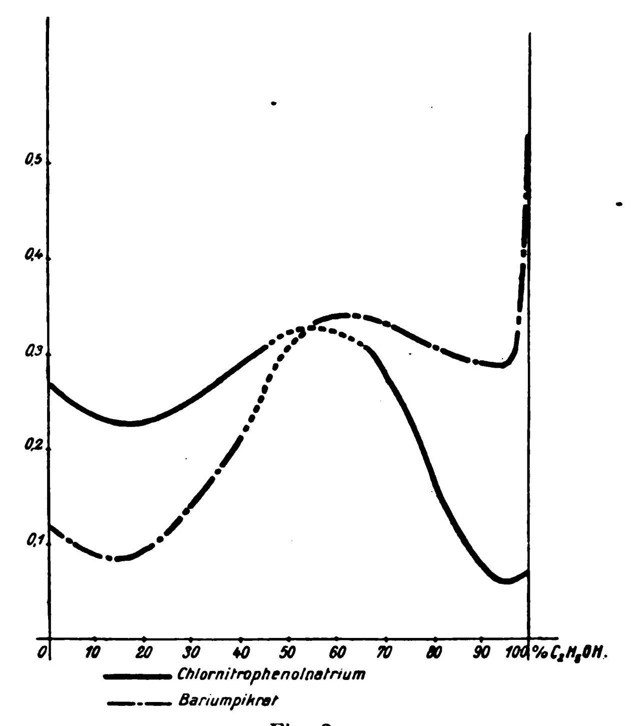


Fig. 3.

4. Dinitrophenolnatrium, $C_6H_3(NO_2)_2ONa.H_2O\ (OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$.

Das Salz wurde aus Dinitrophenol (1·294) = $(OH.NO_2.NO_2)$ und reinem $NaOH$ und Kristallisation aus Wasser hergestellt. Es kristallisiert mit einem Mol Wasser, welches beim Trocknen im Dampftrockenschrank nicht verloren geht. Erst bei 130° gelingt es, das Salz wasserfrei zu erhalten, welches dann sehr begierig Wasser aus der Luft anzieht. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung in gewogenen Glasschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, im Dampftrockenschrank und im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Kontrollanalysen:

Eingewogen 0·2756 g Salz; nach dem Trocknen 0·2754 g,
„ 0·3241 „ „ ; „ „ „ 0·3240 „.

In der Tabelle 4 sind die erhaltenen Werte der Löslichkeit bei 25° in Grammen wasserhaltigem Salz zusammengestellt und auf Fig. 4 (punktierte Kurve) aufgezeichnet.

Tabelle 4.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm
0	0·4461	55	0·3392
10	0·3546	60	0·3214
15	0·3246	65	0·2976
20	0·3188	70	0·2630
25	0·3090	75	0·2174
30	0·3148	80	0·1798
35	0·3260	85	0·1258
40	0·3386	90	0·0818
45	0·3440	95	0·0566
50	0·3470	100	0·2671

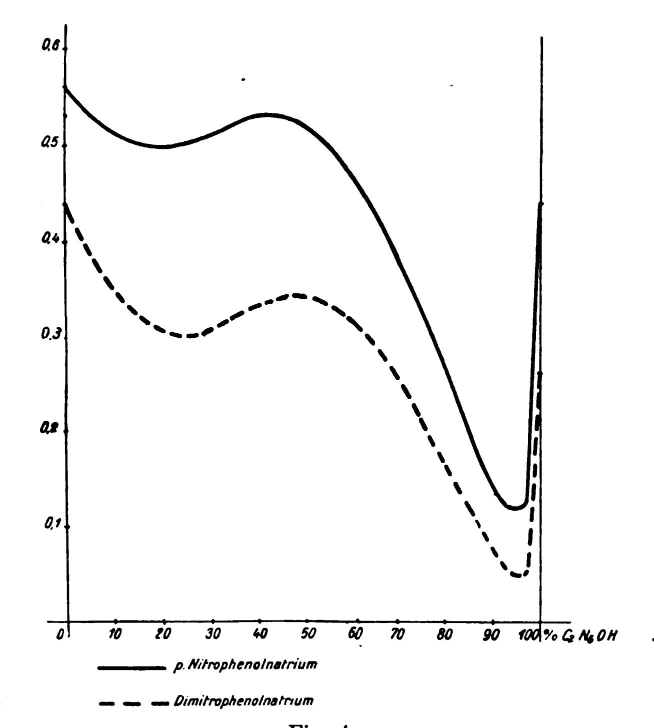


Fig. 4.

5. p-Nitrophenolnatrium $<\begin{matrix} C_6H_4NO_2 . ONa . 2H_2O \\ C_6H_4NO_2 . ONa . 4H_2O \end{matrix}$.

Das Salz kann sowohl mit zwei, wie mit vier Molekülen Wasser erhalten werden. Nach Goldschmidt[1]) kristallisiert aus Wasser bei Zimmertemperatur das gelbe Salz mit 4 Mol. H_2O. Beim Stehen im Exsikkator über festem $NaOH$ geht es in das orange Salz mit 2 Mol. H_2O über. Der Umwandlungspunkt des Salzes mit $4H_2O$ bestimmte Goldschmidt auf dilatometrischem Wege zu 36°. Derselbe Autor bestimmte auch die Löslichkeit des gelben Salzes in 46 % C_2H_5OH bei 23·7, 30·6 und 35·9° und des orangen Salzes bei 36·1, 40·2 und 50·1°.

Die von mir bei 25° ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeitsisotherme ergaben für die Löslichkeiten dieselben Werte, einerlei ob man vom gelben oder orangen Salz ausging, nur wurde bemerkt, dass das orange Salz unter den Alkohol-Wassermischungen gelb wurde. Nach den von Goldschmidt erhaltenen Angaben war zu erwarten, dass das orange Salz mit $2H_2O$ in das gelbe mit $4H_2O$ übergeht. Die Analysen des abgepressten gelben Salzes ergaben aber nur den Gehalt ven $2H_2O$. Sowohl das gelbe Salz mit $4H_2O$ wie das orange mit $2H_2O$ gehen unter den Alkohol-Wasserlösungen in ein gelbes Salz mit $2H_2O$ über. Das p-Nitrophenolnatrium mit $2H_2O$ existiert somit in zwei chromoisomeren Formen, von denen das orange beim Trocknen über $NaOH$ im Exsikkator und das gelbe bei der Kristallisation aus absolutem oder wässerigem Äthylalkohol entsteht[2]). Die Löslichkeitsbestimmungen des Salzes mit $4H_2O$ in 46 % C_2H_5OH von Goldschmidt sind als Löslichkeiten des gelben Salzes mit $2H_2O$ zu betrachten.

Die Analysen des p-Nitrophenolnatriums sind durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. HCl und Methylorange als Indikator ausgeführt worden.

Analysen:
1. Salz aus reinem Wasser. Eingewogen 0·4512 g. Verbraucht 20·4 ccm $^1/_{10}$-norm. KCl. Gef. 3·95 Mol. H_2O.
2. Salz aus 95 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·4526 g. Verbraucht 23·4 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2·02 Mol. H_2O.
3. Salz aus 50 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·1424 g. Verbraucht 7·2 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2·04 Mol. H_2O.
4. Salz aus 35 % C_2H_5OH. Eingewogen 0·5500 g. Verbraucht 28·2 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 1·95 Mol. H_2O.
5. Salz aus 15 % C_2H_5OH nach 12stündigem Stehen. Eingewogen 0·1980 g. Verbraucht 10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl. Gef. 2 Mol. H_2O.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 349 (1907).



Die für das *p*-Nitrophenolnatrium gefundenen Werte der Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt und in Fig. 4 (ausgezogene Kurve) dargestellt. Die Löslichkeiten sind in Grammen wasserfreien Salzes angegeben.

Tabelle 5.

$^0/_0$ C_2H_5OH	Löslichkeit des Salzes mit $4H_2O$ in 10 ccm	Löslichkeit des Salzes mit $2H_2O$ in 10 ccm	$^0/_0$ C_2H_5OH	Löslichkeit des Salzes mit $4H_2O$ in 10 ccm	Löslichkeit des Salzes mit $2H_2O$ in 20 ccm
0	0·5635	0·5640	55	—	0·5039
10	0·5150	0·5168	60	—	0·4749
15	0·5007	0·5019	65	—	0·4378
20	—	0·5007	70	—	0·3895
25	—	0·5088	75	—	0·3284
30	0·5184	0·5156	80	—	0·2753
35	—	0·5281	85	—	0·2045
40	0·5344	0·5344	90	—	0·1495
45	0·5297	0·5313	95	—	0·1256
50	—	0·5200	100	—	0·4412

Auch bei diesem Salz ist der Charakter der Isotherme derselbe, wie bei den vorhergehenden Salzen.

6. Chlornitrophenolnatrium,

$C_6H_3 . Cl . NO_2 . ONa . H_2O$ ($OH : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$).

Das Salz wurde aus reinem Chlornitrophenol und $NaOH$ und Umkristallisieren aus Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur kristallisiert es mit $1 H_2O$ in roten Nadeln. Den Wassergehalt verliert es leicht, schon im Dampftrockenschrank, ohne die Farbe zu ändern. Für die Analyse wurden 10 ccm der gesättigten Lösung im gewogenen Schälchen auf dem Wasserbade eingedampft, im Dampftrockenschrank und dann im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Kontrollanalysen:

1. 0·4542 g Salz verlieren an Gewicht 0·03910 g. Ber. 0·03830.
2. 0·5870 „ „ „ „ „ 0·0500 „. „ 0·04949.

Bei diesem Salz wird die gleiche Erscheinung wie am Baryumpikrat beobachtet. Im Konzentrationsgebiet von 50—60 $^0/_0$ C_2H_5OH verliert das Salz 1 Mol H_2O und geht in das wasserfreie Salz über. Aus diesem Grunde werden in 55 $^0/_0$ C_2H_5OH bei der Löslichkeitsbestimmung, stets verschiedene Werte erhalten in Abhängigkeit von der Zeit des Schüttelns.

Die erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt in Grammen wasserfreien Salzes und in Fig. 3 (ausgezogene Kurve) dargestellt.

Tabelle 6.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 10 ccm
0	0·2702	55	(0·2724) . (0·2564) . (0·2908)
10	0·2374	60	0·3146
15	0·2346	65	0·3110
20	0·2314	70	0·2604
25	0·2404	75	0·2307
30	0·2576	80	0·1860
35	0·2708	85	0·1293
40	0·2990	90	0·0870
45	0·3190	95	0·0616
50	0·3068	100	0·0680

7. Dinitrosalicylsaures Baryum $[C_6N_2(NO_2)_2OH\,.\,COO]_2\,Ba$.

Das Salz ist hergestellt worden aus Dinitrosalicylsäure und $BaCl_2$. In Alkohol und Mischungen desselben mit Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Auch hier finden wir denselben Charakter der Löslichkeitsisotherme, trotzdem das Salz kein eigentliches Nitrophenolsalz ist. Für die Analyse wurden je 20 ccm der gesättigten Lösung im gewogenen Schälchen eingedampft, getrocknet und gewogen. Die in der Tabelle 7 angegebenen Werte der Löslichkeit kann man nicht als vollständig genau betrachten, da trotz angewendeter Vorsichtsmassregeln stets die gesättigte Lösung etwas trübe in die Pipette gelangte. Die Bestimmungen sind gleichfalls bei 25° ausgeführt.

Tabelle 7.

% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm	% C_2H_5OH	Löslichkeit in 100 ccm
0	0·630	60	0·945
10	0·524	70	0·915
20	0·438	80	0·894
30	0·570	90	0·320
40	0·794	100	0·382
50	1·124		

8. Löslichkeit von Dinitrophenolnatrium und Kaliumpikrat in Mischungen von Aceton und Wasser.

Für die Bestimmung der Löslichkeit in diesen Lösungen, sowie in Methylalkohol-Wassergemischen wurden dieselben Salze wie bei den vorhergehenden Bestimmungen benutzt. Die Analysenmethoden waren gleichfalls dieselben. Aceton wurde über entwässertem $CuSO_4$ getrocknet und abdestilliert. Für die Herstellung der Mischungen mit Wasser wurden kalibrierte Messkolben benutzt. Die erhaltenen Löslichkeiten bei

25° sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, wobei die Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in Grammen wasserhaltigen Salzes und des Kaliumpikrats als wasserfreies Salz in 10 ccm Lösung angegeben sind.

Tabelle 8.

% Aceton	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm	% Aceton	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm
0	0·4461	0·0645	60	0·7784	0·2615
10	0·4859	0·0726	70	0·7568	0·3090
20	0·5470	0·0876	80	0·6536	0·3340
30	0·6086	0·1140	90	0·4356	0·3084
40	0·6850	0·1555	100	0·1085	0·1080
50	0·7442	0·2106			

Die Löslichkeiten beider Salze weisen ein Maximum auf. In der Fig. 5 ist die ausgezogene Kurve diejenige des Dinitrophenolnatriums und die andere des Kaliumpikrats.

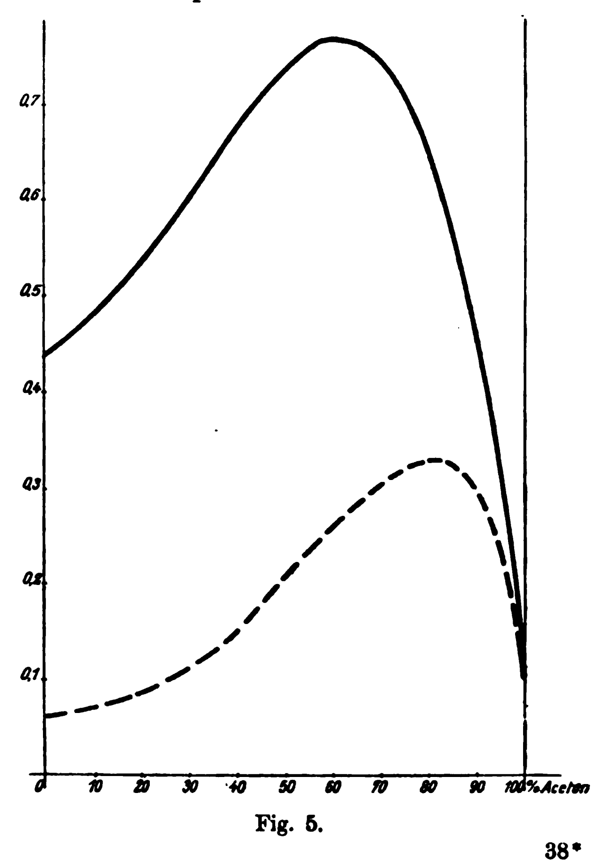


Fig. 5.

9. Löslichkeit von Dinitrophenolnatrium und Kaliumpikrat in Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

In der Tabelle 9 sind die Löslichkeiten beider Salze angegeben, und zwar in Grammen wasserhaltigen Salzes in 10 ccm für das Dinitrophenolnatrium und in Grammen wasserfreien Salzes in 100 ccm für das Kaliumpikrat. Die Temperatur war 25°. Auf dem Diagramm sind die erhaltenen Werte aufgetragen, die ausgezogene Kurve für Kaliumpikrat und die Punkt—Strich-Kurve für das Dinitrophenolnatrium.

Tabelle 9.

% CH_3OH	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm	% CH_3OH	Löslichkeit des Dinitrophenolnatriums in 10 ccm	Löslichkeit des Kaliumpikrats in 10 ccm
0	0·4461	0·645	60	0·2792	0·410
10	0·3686	0·542	70	0·2672	0·396
20	0·3196	0·470	80	0·2518	0·332
30	0·2950	0·444	90	0·2475	0·254
40	0·2854	0·422	100	0·4651	0·274
50	0·2824	0·411			

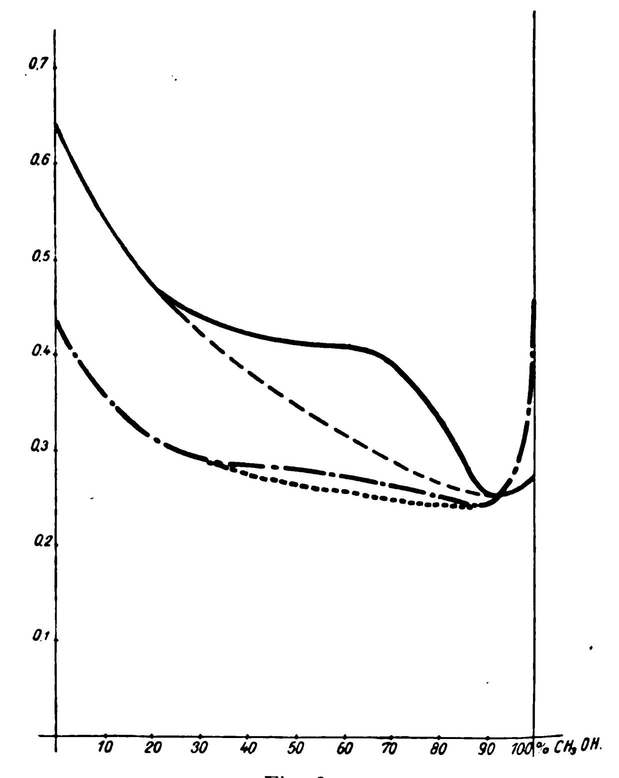


Fig. 6.

10. Innere Reibung der alkoholisch-wässerigen Lösungen des Natriumpikrats.

Die Bestimmungen sind mit einem Viskosimeter nach Ostwald bei 25° ausgeführt. Die Konzentration der untersuchten Lösungen war 2·358 g $C_6H_2(NO_2)_3ONa.H_2O$ in 100 ccm = 0·0876 Mol. In der Tabelle 10 sind die Ausflussgeschwindigkeiten des reinen Lösungsmittels und der Lösungen in Minuten und Sekunden angegeben. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird die Viskosität durch das gelöste Salz nur wenig geändert.

Tabelle 10.

% C_2H_5OH	Ausflussgeschwindigkeit des Lösungsmittels	Ausflussgeschwindigkeit der Lösungen
0	1′ 15″	1′ 16″
10	1 47·8	1 48
20	2 21·8	2 22
30	2 54·5	2 56
40	3 17	3 18
50	3 27	3 29
60	3 28	3 30

11. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumpikrats in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.

Die Messungen wurden ausgeführt um zu prüfen ob ein Parallelismus zwischen der Löslichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit in alkoholisch-wässerigen Lösungen der Nitrophenolsalze existiert. Einerseits wurde bei gleicher Konzentration des Pikrats die Alkoholkonzentration variiert, andererseits in 50 und 65% C_2H_5OH die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung bestimmt. Für die erstern Messungen ist die Salzkonzentration möglichst gross, und zwar so, dass in allen Mischungen das Salz sich noch auflöste, gewählt worden. Dieselbe betrug 2·787 g $C_6H_5(NO_2)_3ONa.H_2O$ in 100 ccm oder 0·1036 Mol. Die Temperatur betrug 25°. Das Leitfähigkeitsgefäss besass eine platinierte Elektrode (ohne *Pb*). Der Widerstand wurde in reziproken Ohm gemessen.

Tabelle 11.

% C_2H_5OH	Molekulare Leitfähigkeit η
15	50·55
25	42·64
35	37·25
50	33·41
65	31·99

Die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung sind in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12.

50 % C_2H_5OH		65 % C_2H_5OH	
Verdünnung in Litern	η	Verdünnung in Litern	η
32	27·36	32	27·28
64	29·27	64	30·24
128	31·42	128	32·98
256	33·39	256	35·55
512	35·41	512	38·38
1024	37·48	1024	41·91

12. Bestimmungen des Extinktionskoeffizienten.

Für die Bestimmungen diente ein Spektrophotometer nach Martin und Grünbaum. Als Lichtquelle diente eine Uviollampe von Schott und Gen. (Jena). Die Messungen sind für die grünen und gelben *Hg*-Linien ausgeführt worden. Der Apparat besass keine Vorrichtung zum Konstanthalten der Temperatur, weswegen die Messungen nur an nichtgesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden konnten.

In der Tabelle 13 sind die Extinktionskoeffizienten (ε) für das Dinitrophenolnatrium bei einer Schichtdicke von 12 cm und einer Konzentration von 2 g $C_6H_3(NO_2)_2ONa.H_2O$ in 100 ccm; in Tabelle 14 die ε-Werte für *p*-Nitrophenolnatrium bei derselben Schichtdicke und einer Konzentration von 6·513 g $C_6H_4.NO_2.ONa.4H_2O$ in 100 ccm Lösung angegeben.

Tabelle 13.

% C_2H_5OH	ε gelb	ε grün
0	0·05144	0·1558
25	0·02224	0·09018
40	0·02438	0·07538
50	0·02180	0·06020
75	0·03038	0·05214

Tabelle 14.

% C_2H_5OH	ε gelb	ε grün
0	0·01198	0·04218
25	0·01726	0·03797
40	0·01239	0·02308
50	0·01179	0·01845
75	Die Lösung kristallisierte aus	

Diese Werte des Extinktionskoeffizienten sind mehr qualitativen Charakters. Genaue Messungen sollen in einer spätern Mitteilung angegeben werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des Natriumpikrats, Baryumpikrats, Kaliumpikrats, (1·2·4) Dinitrophenolnatriums, *p*-Nitrophenolnatriums, (1·2·4) Chlornitrophenolnatriums und des dinitrosalicylsauren Baryums in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 25° bestimmt.

2. Die Löslichkeitsisotherme der untersuchten und wohl aller Nitrophenolsalze besitzt zwei Minima und ein Maximum.

3. In Aceton-Wassergemischen geht die Löslichkeitsisotherme des (1·2·4) Dinitrophenolnatriums und des Kaliumpikrats bei 25° durch ein Maximum.

4. In Methylalkohol-Wassergemischen tritt bei 25° ein Minimum der Löslichkeitskurve bei diesen beiden letzten Salzen auf.

5. Die Extinktionskoeffizienten der Lösungen der Nitrophenolsalze in Alkohol-Wassergemischen verändern sich nicht linear mit zunehmender Alkoholkonzentration.

6. Die anormale Löslichkeitsisotherme der Nitrophenolsalze wird wahrscheinlich durch die veränderliche Konstitution dieser Salze bedingt.

Herrn stud. chem. K. W. Awerin, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Riga, Polytechnisches Institut. Chemisches Laboratorium.

8. Juli 1914.

Über Koagulation und Teilchenattraktion.

Von

Richard Zsigmondy.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1916.)

[Vorgelegt in der Sitzung vom 25. November 1916.]

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 17.)

I. Einleitung.

Verschiedene Gründe veranlassten mich zu der schon mehrfach ausgesprochenen Annahme, dass zwischen den Ultramikronen der elektrolytempfindlichen Hydrosole Anziehungskräfte bestehen, die als die eigentliche Ursache der Koagulation anzusehen sind und das Zusammentreten der Teilchen herbeiführen, sobald dieselben entladen sind. Da diese Auffassung nicht von allen Autoren geteilt wird, so schien mir eine eingehendere Begründung derselben wünschenswert.

Seit den grundlegenden Arbeiten Einsteins und insbesondere von Smoluchowskis über Brownsche Bewegung und Diffusion sowie über Konzentrationsschwankungen ist die Möglichkeit gegeben, über das Vorhandensein derartiger anziehender oder abstossender Kräfte Aufklärung zu erhalten.

Die experimentellen Untersuchungen von The Svedberg sowie von Perrin und ihren Schülern haben zu dem bedeutungsvollen Resultate geführt, dass die ultramikroskopischen Teilchen einer Kolloidlösung gerade dieselben Erscheinungen im sichtbaren Gebiete zeigen, die die kinetische Theorie bezüglich der Moleküle angenommen hat, ja, dass einem im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen die gleiche kinetische Energie zukommt wie einer Gasmolekel bei gleicher Temperatur. In guter Übereinstimmung mit Berechnungen, die auf ganz anderen Gebieten liegen, konnte aus der räumlichen Zerteilung bewegter Ultramikronen und ihrer Ortsveränderung mit der Zeit die universelle Avogadrosche Konstante N berechnet werden.

Man darf also annehmen, dass das Boyle-Mariottsche Gesetz sich auf kolloide Lösungen mit normal elektrisch geladenen Teilchen übertragen lässt, und dass eine Bedingung seiner Gültigkeit, dass die Radien der Wirkungssphären klein sind gegen die mittleren Abstände, auch bei ihnen erfüllt ist[1]).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, nach Abweichungen von dem Boyleschen Gesetz zu suchen und damit Anhaltspunkte für eventuell abstossende und anziehende Kräfte zu erhalten. Einen Weg in dieser Richtung hat The Svedberg zuerst eingeschlagen.

Die Zahl der Teilchen innerhalb eines optisch abgegrenzten Volumens ist geradeso wie bei den Gasmolekülen fortwährenden Schwankungen unterworfen. Im Falle der Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes sind diese Schwankungen den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung unterworfen. Für diesen Fall gilt die v. Smoluchowskische Formel:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}},$$

wenn ν eine grosse Zahl, und:

$$\bar{\delta} = \frac{2 \nu^k e^{-\nu}}{k!},$$

wenn ν eine kleine Zahl ist[2]).

Diese Formeln sind von Richard Lorenz und W. Eitel[3]) ausführlich abgeleitet worden.

Wenn das Sol nicht mit einem idealen Gase verglichen werden kann, sondern mit einem unvollkommenen, so müssen obige Ausdrücke mit $\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$ [4]) multipliziert werden, um den tatsächlich beobachteten Abweichungsgrad zu erhalten. Ist $\frac{\beta}{\beta_0} > 1$, so deutet das auf Anziehung der Ultramikronen, ist $\frac{\beta}{\beta_0} < 1$, so kann auf Abstossung geschlossen werden.

---

[1]) Eine übersichtliche Darstellung dieses Gebietes nebst Literaturangaben findet man bei A. Westgren, Arkiv för Math., Astr. och Fisik Bd. 11, Nr. 8 und v. Smoluchowski, Physikal. Zeitschr. 17, Heft 22 und 23 (1916).

[2]) Darin bedeutet δ den Mittelwert der relativen momentanen Abweichung des Momentanwertes n vom Mittelwert ν und k die grösste ganze Zahl, welche gleich oder kleiner ist als ν.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 293 u. 294 (1914).

[4]) Hierin bedeutet bei einem Gase β_0 die Kompressibilität des idealen Gases, β die Kompressibilität des unvollkommenen Gases.



Die bisherigen Untersuchungen haben folgendes ergeben:

Bei verdünnten Hydrosolen, Rauchteilchen und Mastixsolen usw. wurden von The Svedberg und anderen Forschern keine Anziehungs- oder Abstossungskräfte beobachtet; bei konzentrierteren zeigten sich Abweichungen. Lorenz und Eitel fanden $\frac{\beta}{\beta_0} < 1$ für Rauchteilchen, dasselbe fand Costantin für konzentrierte Gummiguttemulsionen[1]).

Bei grossen wie kleinen Submikronen in Goldhydrosolen und Suspensionen sind nach A. Westgren[2]) keine wesentlichen Abweichungen vom theoretischen $\bar{\delta}$-Wert zu beobachten.

Wir haben demnach in Solen und Suspensionen mit normal elektrisch geladenen Teilchen bei genügender Verdünnung keine Abweichungen vom normalen Zustand zu erwarten, und erst bei hohen Konzentrationen sind Wirkungen zu erkennen, die auf Abstossung schliessen lassen.

Ganz anders verhalten sich entladene Teilchen. Unmittelbar nach Elektrolytzusatz beginnt die Koagulation und erfolgt oft mit überraschender Schnelligkeit. Teilchenreiche Goldlösungen färben sich beinahe momentan Violett oder Blau, und ehe man Zeit hat, die Flüssigkeit in die Küvette des Ultramikroskops zu bringen, ist bereits ein grosser Teil der grünen Primärteilchen zu flockenartigen braunen Sekundärteilchen vereinigt.

Beruht dieser Vorgang nur auf Teilchendiffusion und „Zusammenkleben" der sich berührenden Teilchen, oder ziehen sich die Teilchen in gewissen Abständen schon an, noch ehe Berührung erfolgt, und wie gross sind diese Abstände?

Auf diese Frage werden wir gleich zurückkommen. Zuvor sei aber noch eine Betrachtung eingeschaltet, aus welcher hervorgeht, dass die normal elektrisch geladenen Kolloidteilchen bei ihren Bewegungen in der Flüssigkeit nicht zur Berührung kommen, sondern sich auf kleine Distanzen gegenseitig abstossen[3]).

Es lehrt die Erfahrung beim Eindampfen, Ausfrieren, auch bei der

---

[1]) Die von The Svedberg und Schülern beobachtete Abweichung ist nach ausführlichen Untersuchungen von A. Westgren auf eine Unvollkommenheit der optischen Abgrenzung im älteren Spaltultramikroskop zurückzuführen.

[2]) Loc. cit.

[3]) Diese Ausführungen stehen nicht in Widerspruch mit obigen Versuchsresultaten, denn die Abstossung kommt erst bei grosser Annäherung der Teilchen zustande, und hat auf die räumliche Verteilung bei verdünnter Kolloidlösung keinen Einfluss.



Ultrafiltration von elektrolytfreien Goldhydrosolen, dass schutzkolloidfreie Goldteilchen, die bis zur Berührung gebracht werden, selbst wenn sie nicht entladen sind, stets eine irreversible Teilchenvereinigung erleiden und aneinander haften. Wir können also mit einiger Sicherheit annehmen, dass die bis zur Berührung zusammenstossenden Teilchen auch aneinander haften bleiben, und das Schicksal einer jeden kolloiden Goldlösung würde, wenn keine Abstossung bestände, trotz der geringen Zahl der Momentstösse baldige Koagulation sein müssen, da die Brownsche Bewegung in sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde wieder völlige Durchmischung der Lösung herbeiführt, so dass die Gelegenheit zu Zusammenstössen sich fortwährend rasch erneuert.

Die Tatsache, dass hochrote kolloide Goldlösungen, auch wenn sie kein Schutzkolloid enthalten, jahrelang haltbar sein können, beweist, dass deren Ultramikronen eben nicht zur Berührung kommen, solange sie nicht durch äussere Einflüsse, wie Ultrafiltration u. dgl., gewaltsam einander genähert werden und normale elektrische Ladung tragen. Diese letztere verhindert die Berührung der Teilchen, sei es durch elektrostatische Abstossung bei sehr grosser Annäherung oder durch Ausbildung der elektrischen Doppelschicht[1]).

Bei entladenen Teilchen entfällt dieses Hindernis der Teilchenvereinigung, und das Spiel der Koagulation beginnt unmittelbar nach Elektrolytzusatz.

Hier ergibt sich die Möglichkeit, aus der Koagulationsgeschwindigkeit Schlussfolgerungen auf vorhandene Anziehungskräfte zu ziehen. Voraussetzung ist allerdings, dass die Entladungsgeschwindigkeit sehr gross ist, dass sie also bei der Koagulation gegenüber der langsameren Teilchendiffusion nicht in Betracht kommt. Dass dies bei genügendem Elektrolytzusatz der Fall ist, ergibt sich aus den Ausführungen, Abschnitt II.

Macht man die Annahme, dass die elektrisch neutralen Einzelteilchen von Anziehungssphären vom Radius R umgeben sind, derart, dass je zwei Teilchen, deren Sphären sich schneiden, infolge der Attraktion sich momentan vereinigen und aneinander haften bleiben, so muss die Grösse dieser Sphären von Einfluss auf die Koagulationsgeschwindigkeit sein. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

Denn die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Teilchen in einem gegebenen Moment in dem schraffierten Volumen $v = {}^4/_3 R^3 \pi$ zusammentreffen, muss um so grösser sein, je grösser v ist. In diesem Moment wird also ein berechenbarer Bruchteil der Gesamtzahl der

[1]) Vgl. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 132 (1917).

Teilchen N sich vereinigen; ebenso muss infolge der durch die Brownsche Bewegung herbeigeführten Durchmischung der Flüssigkeit in den folgenden Zeitabschnitten ein um so grösserer Bruchteil verschwinden, je grösser der Radius R ist.

Gelingt es, die Teilchen momentan zu entladen, so wird die Geschwindigkeit der Koagulation bestimmt sein durch die infolge des Zusammentreffens innerhalb der Wirkungssphäre erfolgende Momentkoagulation und in der Folge durch die Zeit, welche die Einzelteilchen benötigen, durch Brownsche Bewegung in jene Sphäre zu gelangen. Man darf also erwarten, dass die Koagulationsgeschwindigkeit abhängig ist von der Grösse der Attraktionsradien wie von der Geschwindigkeitskonstante D der Brownschen Bewegung.

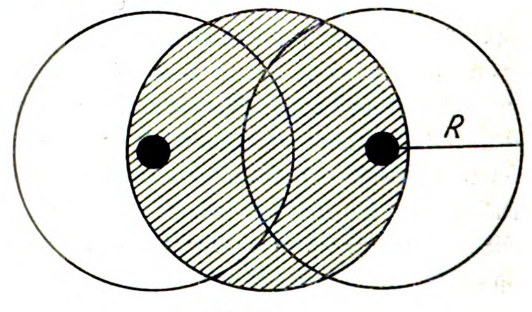


Fig. 1.

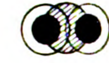


Fig. 2.

Ich habe mich im Februar 1916 schriftlich an v. Smoluchowski gewandt, mit der Bitte, auf Grund einer derartigen Annahme die Abnahme der Zahl der ursprünglichen Primärteilchen mit der Zeit zu berechnen, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass bei der schnellen Koagulation genügend gleichartiger Goldlösungen reproduzierbare Resultate zu erhalten waren, und dass eine annähernde Bestimmung der Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit durchaus möglich ist.

v. Smoluchowski ist diesem Wunsche nicht nur in bereitwilligster Weise nachgekommen[1]), sondern hat noch weit darüber hinaus eine Theorie der Koagulation entwickelt, die wohl als eine der wichtigsten Grundlagen der künftigen Forschung auf diesem Gebiete der Kolloidphysik und -chemie gelten darf.

[1]) Abweichend von obiger Annahme hat v. Smoluchowski seinen Rechnungen die Voraussetzung zugrunde gelegt, dass zwei Teilchen sich dann vereinigen, wenn der Mittelpunkt des einen in die Attraktionssphäre des anderen gelangt. Wenn $\frac{R}{r} = 2$, tritt also Vereinigung bei Teilchenberührung ein.

Die hier beschriebenen Versuche enthalten eine erste Bestätigung seiner Theorie.

II. Versuche, bei welchen die Farbänderung als Indikator diente.

A. Die schnelle Koagulation.

Es war mir zunächst darum zu tun, die wichtigsten Gesetzmässigkeiten des zeitlichen Verlaufes der Koagulation kolloider Goldlösungen festzustellen, ohne allzuviel Zeit auf Auszählung der Einzelteilchen verwenden zu müssen.

Bekannt war die Wertigkeitsregel, ferner insbesondere durch die Versuche von Burton und The Svedberg, dass die Kolloidteilchen sich allmählich entladen lassen, und dass nahe dem isoelektrischen Punkt Teilchenvereinigung stattfindet; dann durch Versuche von Galecki, Ellis und Powis, dass bei der Elektrolytkoagulation die Ultramikronen sich bereits langsam vereinigen, lange bevor sie vollständig entladen sind. Auch sind zuweilen Umladungen der Teilchen beobachtet worden, die der Koagulation unter Umständen hinderlich sein müssen.

Andererseits musste man erwarten, dass bei Anwendung von wohl definierten kolloiden Goldlösungen bestimmter Goldkonzentration das Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit mit verschiedenen Elektrolyten zu erreichen sein müsste, und zwar bei genügend hohen Elektrolytkonzentrationen, weil bei hoher Konzentration eine möglichst momentane und weitgehende Entladung zu erzielen ist und dann das Hindernis, das sonst der Teilchenvereinigung entgegensteht, unmittelbar nach Elektrolytzusatz beseitigt wird. Dies liess sich tatsächlich erreichen.

Als Mass für die bis zu einem gewissen Grade vorgeschrittene Koagulation wählte ich die Farbänderung, welche hochrote, schutzkolloidfreie kolloide Goldlösungen bei Elektrolytzusatz erleiden und werde im folgenden als Koagulationszeit $t_{(VR)}$ die in Sekunden gemessene Zeit bezeichnen, welche vom Moment des Elektrolytzusatzes bis zum Eintritt einer bestimmten, leicht zu erkennenden Farbänderung in Violettrot verfliesst[1]). Vorversuche zeigten, dass die gewählte Farbe dem Verschwinden von $^2/_3$—$^3/_4$ der vorhandenen Primärteilchen entspricht, dass dann also die Koagulation schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Grosse Genauigkeit darf man von diesen Versuchen nicht erwarten, aber sie lassen die wichtigsten Gesetze schon recht gut erkennen.

[1]) Bei einiger Übung ist die gewählte Nuance — Eintritt des ersten Strichs in Blau — leicht zu erkennen, namentlich wenn man sich Standards durch Unterbrechung der Koagulation z. B. mit Gummi arabicum herstellt.



B. Verfahren und Versuchsresultate.

Variation der Elektrolytkoagulation.

Je 10 ccm einer bestimmten hochroten kolloiden Goldlösung wurden mit 40 ccm Wasser in einen weithalsigen Titrierkolben gebracht, hierzu wurden 50 ccm einer verdünnten Elektrolytlösung, bestehend aus $\left\{\begin{array}{l} a \text{ ccm Normallösung} \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array}\right.$, möglichst plötzlich unter heftigem Umschwenken des Kolbens hinzugefügt. Man wartete dann, bis die Nuance Violettrot eingetreten war und notierte die zugehörige Zeit $t_{(VR)}$. Variiert wurde also nur der Elektrolytgehalt, alle anderen Verhältnisse blieben konstant.

1. Koagulation mit Kochsalz.

$\left\{\begin{array}{l} 10 \text{ ccm } AuF_{19} \\ 40 \text{ „ } H_2O \end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l} a \text{ ccm norm. } NaCl \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array}\right.$

Tabelle 1.

NaCl a	$t_{(VR)}$ in Sekunden
0·5	Purpur nach 2·5 Minuten
1·0	12 Sekunden
2·0	7·2 „
5	7 „
5	7 „
7·5	6·5 „
10	7 „
10	7 „
15	6 „
20	6—7 „
30	7·5 „
50	7 „
5 ccm einer 10%igen Lösung	12·5 Sekunden

2. Koagulation mit $SrCl_2$.

Die Versuchsreihe II war 3 Tage später als I mit derselben Goldlösung AuF_8 ausgeführt worden wie I, aber mit $^1/_{10}$-norm. Strontiumchlorid als Stammlösung. Die beiden Reihen gehören also zusammen.

Der erste Wert der Spalte I fällt stark aus der Versuchsserie heraus und ist daher mit einem Fragezeichen bezeichnet worden. Die übrigen schliessen sich der Koagulationskurve gut an.

Die Versuchsreihe der Spalte III war mit einem beträchtlich feineren Goldhydrosol F_{31} durchgeführt worden und hatte dementsprechend viel kürzere Koagulationszeiten.

$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ ccm } AuF_8 \\ 40 \;\;„\;\; H_2O \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} a \text{ ccm norm. } SrCl_2 \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

Tabelle 2.

$SrCl_2$ a ccm	I $t_{(VR)}$ in Sekunden	II $t_{(VR)}$ in Sekunden für AuF_8	III $t_{(VR)}$ für F_{81}
0·075	—	Nach 1 Std. keine Veränderung	—
0·1	> 135?	> 40 Minuten	77
0·125	—	1020 Sekunden	—
0·166	—	20·5	10
0·20	—	10—15	—
0·25	8	—	4·5
0·5	6	4	2·5
0·75	5—7	—	—
1·0	6	6	2·5
2·5	—	—	2·5
5·0	4	—	2·25
7·5	5	—	—
10·0	5—7	—	—
25·0	6	—	—
50·0	15	—	—

3. Koagulation mit Chlorwasserstoff.

$A \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ ccm } Au_H \\ 40 \;\;„\;\; H_2O \end{array} \right.$ $B \left\{ \begin{array}{l} a \text{ ccm norm. } HCl \\ (50-a) \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

Tabelle 3.

a ccm	I $t_{(VR)}$ für Au_H	II $t_{(VR)}$ für $Au_{F_{80}}$
0·1	—	nach 3 Minuten unverändert
0·5	{65, 40—45}	—
1·0	{20, 26}	6
5·0	{12, 13—15}	5
10	{9, 10}	5·7
25	{10, 12}	5·5
50	8—10	—
50 ccm konz. HCl	13—15	5

Die Versuche der Serie I wurden mit einem hochroten, etwas grobteiligen Goldsol Au_H ausgeführt, das keine sehr schönen Farbübergänge zeigte: die Koagulation mit 1—10 ccm Normal-Strontiumchloridlösung verlief hier langsamer als vorher in 9—14 Sekunden. Zu ähnlichen Werten gelangte man auch mit Salzsäure höherer Konzentration.

Serie II wurde mit dem feinteiligeren $Au_{F_{80}}$ ausgeführt, einer Lösung, deren schnelle Koagulation mit Strontiumchlorid annähernd 6 Sekunden betrug in Übereinstimmung mit den Werten der Spalte II $t_{(rR)}$ für Salzsäure (bei $a = 1$ bis 50 ccm).

4. Versuche mit Aluminiumnitrat und Thoriumnitrat.

Die Lösungen dieser Salze enthalten die mehrwertigen Kationen $Al^{\cdots}$ und $Th^{\cdots\cdot}$ und sind daher durch sehr kleine Schwellenwerte ausgezeichnet, besitzen auch die Eigentümlichkeit, in mässigen Konzentrationen negative Kolloide umzuladen, unterliegen ferner der Hydrolyse, die zur Bildung schützender basischer Salze und kolloider Oxyde führen kann. Bei ihrer Verwendung zur Bestimmung der Koagulationszeiten sind daher allerlei Komplikationen zu erwarten, die auch anfangs tatsächlich eingetreten sind.

Man muss die Anwendung alkalihaltiger Goldhydrosole vermeiden, welche infolge der Bildung kolloider Oxyde zur Entstehung von purpurnen Niederschlägen (Analoga des Cassiusschen Purpur) führen können und hat womöglich für einen kleinen Säureüberschuss in der Goldlösung Sorge zu tragen. Die Lösungen der Salze müssen aus reinen Substanzen ganz frisch bereitet und am besten möglichst konzentriert zur Verwendung kommen. Namentlich bei Thoriumnitrat zeigte sich die Neigung zur Bildung sehr wirksamer Schutzkolloide, die die Koagulation ganz oder teilweise verhinderten.

Nach Überwindung einiger Schwierigkeiten dieser Art hat Herr J. Reitstötter, den ich zur Ausführung dieser Versuche veranlasste, recht gute Resultate erhalten. J. Reitstötter stellte eine grössere Menge einer schwach sauren kolloiden Goldlösung $Au_{HS_{180}}$ nach einer neuen Modifikation des Keimverfahrens her[1]) und verwandte dieselbe zu Koagulationsversuchen mit verschiedenen Elektrolyten (Chlornatrium, Strontiumchlorid, Aluminium- und Thoriumnitrat)[2]); seine zuletzt er-

---

[1]) Göttinger Nachrichten 22. Juli 1916 und J. Reitstötter, Inaug.-Dissert. Göttingen. (Noch nicht gedruckt.)

[2]) Bei $Na^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdots\cdot}$ wurden Äquivalent-Normallösungen, bei $Al^{\cdots}$ solche und $^1/_{100}$-norm Lösungen verwendet.

haltenen Resultate sind hier in Fig. 3 als Kurven wiedergegeben, gemeinsam mit den Resultaten der Tabellen 1 und 2.

Stets wurde verwendet:

$A \begin{cases} 10 \text{ ccm } Au_{HS_{180}} \\ 40 \;\;\text{,,}\;\; H_2O \end{cases}$ $B \begin{cases} a \text{ ccm Elektrolytlösung} \\ (50 - a) \text{ ccm } H_2O \end{cases}$

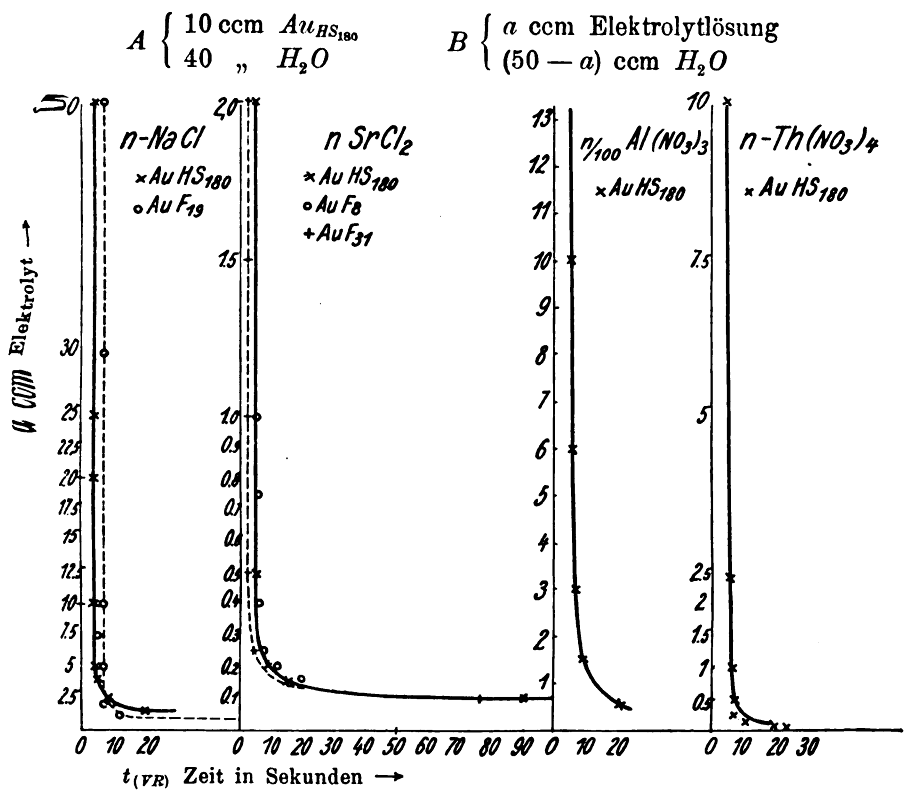


Fig. 3.

Das Wasser war zweimal destilliert, das zweite Mal über Kaliumpermanganat unter Kondensation im Goldkühler. Als Koagulationszeit $t_{(VR)}$ wurde für die in die Kurventafel nicht oder nur teilweise aufgenommenen höheren Konzentrationen von Kochsalz, Strontiumchlorid usw. stets annähernd 4 Sekunden gefunden[1]).

C. Zusammenfassung.

1. Als wichtigstes Resultat dieser Versuche ergibt sich die Erkenntnis, dass jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration (Teilchenzahl) zur Verwendung kommt, ein Gebiet kleinster

[1]) Für die Konzentrationen $\begin{cases} a = 5 - 50 \text{ ccm } n \text{ bei } SrCl_2 \text{ und } NaCl \\ 0{\cdot}3 - 30 \;\text{,, ,, ,,}\; Al(NO_3)_3 \\ 10 - 20 \;\text{,, ,, ,,}\; Th(NO_3)_4 \end{cases}$

Koagulationszeit besitzt, das schon bei mässigen Elektrolytkonzentrationen erreicht wird und sich über weite Bereiche derselben erstreckt. Die kleinen Abweichungen von diesem Gesetze liegen durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler.

2. Die kleinste Koagulationszeit ist unabhängig von der Art des koagulierenden Elektrolyten. Das ergibt sich aus den bei der Koagulation mit Salzsäure angeführten Versuchen, insbesondere aber aus den Versuchen von Reitstötter. Obgleich also Elektrolyte mit verschiedenstem Schwellenwert zur Anwendung kamen, wurde annähernd dasselbe Minimum der Koagulationszeit erreicht. (Vgl. Fig. 3.)

3. Es ist schon längst bekannt, dass kleine „unter dem Schwellenwert“ liegende Elektrolytkonzentrationen in absehbarer Zeit keine Koagulation bewirken.

Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt in das Gebiet der langsamen Koagulation durch eine bezüglich der Elektrolytkonzentration ziemlich eng begrenzte Zone, in der kleine Änderungen der Konzentration sehr grosse Änderungen der Koagulationszeit bewirken. In diesem Gebiet (Schwellenzone) liegt der Schwellenwert [an verschiedenen Stellen, je nach der Beobachtungsdauer[1])].

Man kann also zwei Gebiete unterscheiden, in welchen eine Änderung der Elektrolytkonzentration keinen merklichen Einfluss auf die Beständigkeit bzw. Koagulationszeit der Goldsole ausüben: das Gebiet unter der Schwellenzone und das der grossen Koagulationsgeschwindigkeit. Beide sind durch Übergänge miteinander verknüpft, in denen die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration anfangs sehr stark beeinflusst wird.

Isoelektrischer Punkt und kritisches Potential.

Diese Resultate erscheinen vielleicht überraschend, wenn man bedenkt, dass einige der verwendeten Elektrolyte die Fähigkeit besitzen, bei gewissen Konzentrationen die Goldteilchen umzuladen; man sollte erwarten, dass das Minimum der Koagulationszeit sich nur über solche Konzentrationsgebiete erstreckt, bei welchen der isoelektrische Punkt Hardys erreicht wird, während beiderseits desselben mit zunehmender

[1]) Ob man (wie manche Forscher wohl wollen) bei beliebig langer Beobachtungsdauer die Schwellenzone beliebig weit in ein Gebiet noch langsamerer Koagulation ausdehnen kann, lässt sich wohl kaum entscheiden, da bei sehr ausgedehnter Beobachtungszeit unbekannte Faktoren die Stabilität eines Hydrosols viel mehr beeinflussen als die Konzentration einer kleinen Menge hinzugefügten Salzes; obige Betrachtung bezieht sich auf die gewöhnliche Versuchsanordnung, wo die Beobachtungszeit kaum über einige Tage ausgedehnt wird.



Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Medium die Koagulationszeit wieder ansteigen müsste. Nun hat Fr. Powis[1]) gezeigt, dass Ähnliches wie bei meinen Versuchen auch bei Ölemulsionen eintritt: auch bei diesen ist die Koagulationsgeschwindigkeit innerhalb weiter Bereiche dieselbe, obgleich die Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium zwischen gewissen kleinen Werten schwanken kann. Nach Powis ist demnach die Koagulationsgeschwindigkeit beinahe unabhängig von der Ladung der Teilchen, sobald dieselbe unter ein gewisses kritisches Potential (bei Öl und Wasser $\pm 0{\cdot}03$ Volt) sinkt.

Sehr kleine elektrische Ladungen beeinflussen also nicht mehr bemerkenswert die Koagulationsgeschwindigkeit. So merkwürdig dieses Ergebnis auch zunächst erscheinen mag, so steht es in gutem Einklang mit Powis' Versuchen und mit zahlreichen anderen Erscheinungen, die er auf Grund der von ihm betonten Auffassung erklären konnte, während sie nach der Hardyschen Lehre vom isoelektrischen Punkt kaum zu deuten waren, so die Existenz einer breiten Fällungszone bei der gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide.

Meine Versuchsresultate wären also nach Powis so zu deuten, dass die Koagulationsgeschwindigkeit dann die grössten Werte erreicht, wenn die Potentialdifferenz Gold-Wasser unter das kritische Potential gesunken ist, gleichgültig ob die Teilchen dann noch eine kleine Restladung tragen oder nicht, und es ist von Interesse, die einer bestimmten Elektrolytkonzentration entsprechende Potentialdifferenz mit den zugehörigen Koagulationszeiten zu vergleichen.

Geeignetes Versuchsmaterial findet sich in einer Publikation von A. Galecki[2]), und da er mit Goldhydrosolen gearbeitet hat, die genau nach dem gleichen Verfahren hergestellt waren wie die von mir benutzten Au_F, so scheint mir ein Vergleich mit seinen Versuchen erlaubt, um so mehr als es sich hier nur um eine vorläufige Orientierung handelt.

A. Galecki hat die elektrische Überführung von Goldteilchen nach Zusatz von Elektrolyten in einer U-Röhre gemessen, die Geschwindigkeit u der anodischen Überführung festgestellt und diese Werte in Tabellen eingetragen. Da nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{4\pi\eta u}{\varkappa \cdot \chi}$$

bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Potentialdifferenz ε dem u

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 179 (1915). Über Potentialdifferenzen ib. Seite 91.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 199—203 (1912).

proportional ist, so geben die Versuche ein gutes Bild für die Abnahme der letzteren mit steigendem Elektrolytgehalt.

Ich gebe hier einen Auszug aus Tabelle 15[1]), die die Koagulation des Goldhydrosols $Au_{II\,F}$ mit Strontiumchlorid betrifft.

Tabelle 4.

I Millimol 10^3 $^1/_2\,SrCl_2$ pro 25 ccm $Au_{II\,F}$	II ccm Normallösung $SrCl_2$ auf 1000 ccm	III $u\,.\,10^5$	IV Färbung nach 15 Min. (*Galecki*, S. 181)
0·00	0	+ 13·5	rot
2·99	0·12	+ 10·5	„
12·49	0·5	+ 5·4	„
24·98	1·0	+ 5·0	violett-blau
28·93	1·15	+ 4·9	blau
31·50	1·26	+ 4·9	„
74·94	3·0	+ 2·5	—
99·9	4·0	+ 1·9	—
149·88	6·0	?	isoelektrisches Gebiet
299·76	12	?	isoelektrisches Gebiet
599·52	24	— 1·07	—
749·09	30	— 3·20	—

Einen bequemen Vergleich dieser Resultate mit den meinen ermöglicht Fig. 4, in der der Koagulationsverlauf der Lösung $Au_{F_{II}}$ mit Strontiumchlorid graphisch dargestellt ist (vgl. Tabelle 2, Spalte III) unter Einfügung der von Galecki beobachteten u-Werte.

In Übereinstimmung mit Powis zeigt sich, dass das Gebiet schneller Koagulation schon erreicht ist, wenn die Teilchen noch schwach elektrisch geladen sind. Die Verhältnisse liegen aber doch etwas anders als bei Ölemulsionen, insofern als dort die Erniedrigung von 0·04 auf 0·03 Volt genügt, um dieses Gebiet zu erreichen, während bei kolloidem Gold dazu eine viel weitgehendere Entladung der Ultramikronen erforderlich ist, entsprechend einer Erniedrigung der Potentialdifferenz auf etwa den fünften Teil des ursprünglichen Wertes. Diese kleine Restladung, sei sie nun positiv oder negativ, stört den Koagulationsverlauf in keiner Weise.

Es ist wohl möglich, dass die Primärteilchen im Moment der Durchmischung auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen entladen werden und dass die gebildeten Sekundärteilchen sich erst nachträglich auf-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 201 (1912).

laden, etwa durch Adsorption von positiven Wasserkolloiden. Die Überführungsversuche erfordern viel Zeit, und die Koagulation ist dann schon weit vorgeschritten.

Es wäre vielleicht zweckmässig, als kritisches Potential nicht das zu bezeichnen, bei welchem die langsame Koagulation in eine schnelle übergeht, sondern das dem Schwellenwert entsprechende, bei welchem die langsame Koagulation eben einsetzt. Die Bedeutung des Punktes wäre dann die, dass die abstossenden Kräfte in ihrer Wirkung soweit herabgesetzt sind, dass ein wenn auch kleiner Bruchteil der Gesamtmomentstösse zur Wirkung kommt, d. h. dass in ihm Teilchenvereinigung eintritt[1]).

Derartige Untersuchungen werden vielleicht zu einer wichtigen Charakterisierung der Beständigkeitsbedingungen der Hydrosole gegen Elektrolyte führen;

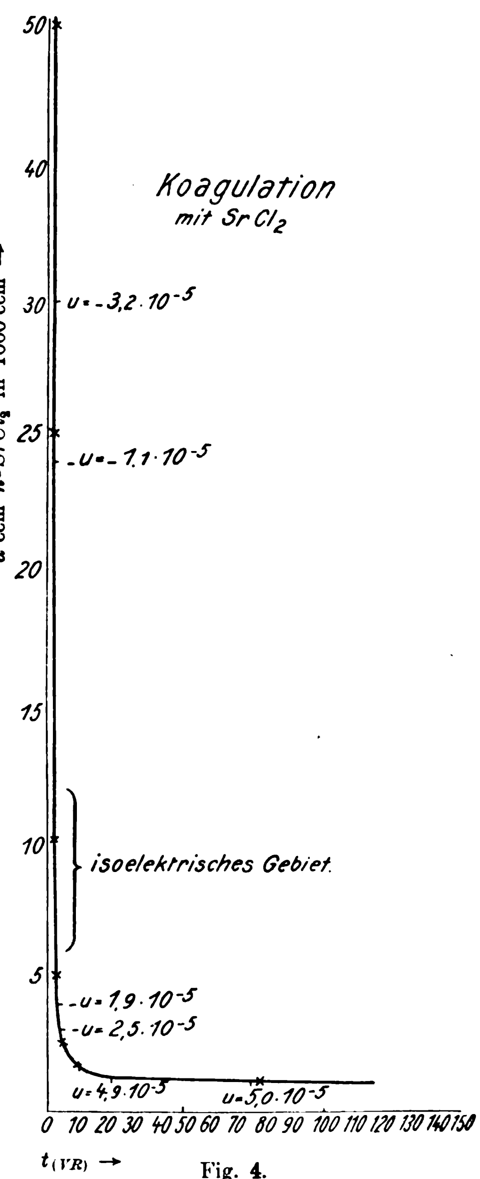


Fig. 4.

[1]) Die allmählich erfolgende Koagulation der Hydrosole über dem Schwellenwert macht es wahrscheinlich, dass die Teilchenladungen nicht ganz konstant sind, sondern gewissen, wenn auch kleinen Schwankungen unterworfen. Diejenigen Teilchen, welche bei ihrem Zusammenstoss, wenn auch vorübergehend, unter ein bestimmtes Potential entladen sind, das also tiefer liegt als das durchschnittliche, werden sich dann irreversibel vereinigen. Dass diese Schwankungen nicht gross sind, geht daraus hervor, dass die normal geladenen Teilchen keinerlei Koagulation unterworfen sind, während doch stets langsame Koagulation eintreten müsste, wenn ein Bruchteil der Gesamtzahl auch nur vorübergehend beträchtlich unter das kritische Potential entladen wäre.

denn je höher das so charakterisierte kritische Potential liegt, um so geringere Widerstände anderer Art stellen sich der Koagulation entgegen, während andererseits bei Kolloiden, welche auch im isoelektrischen Punkt stabil sind (einige hydrophile Kolloide), andere Stabilitätsursachen (Wasserhüllen usw.) massgebend sind als die der elektrischen Ladung, indem auch im unelektrischen Zustand keinerlei nachweisbare Anziehung zwischen ihnen besteht.

Als Schutzkolloide haben sie die Fähigkeit, die erwähnte Eigenschaft auch auf elektrolytempfindliche Ultramikronen zu übertragen.

Man wird demnach [ähnlich wie späterhin aus der maximalen Koagulationsgeschwindigkeit bei weitgehender Entladung (bzw. den daraus berechneten R vgl. Abschnitt III), wenn jene für reine Metallkolloide genügend charakterisiert sein wird] aus der Lage des kritischen Potentials eines kolloiden Metalls auf das Vorhandensein derartiger Schutzstoffe oder „Schutzhüllen" schliessen können.

Die Teilchenattraktion der Metalle kann also in zweierlei Weise aufgehoben oder herabgesetzt werden: einmal durch elektrische Ladung, dann auch durch Schutzhüllen, und das ist bei Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit sehr wohl zu beachten; denn nur bei reinen Teilchen der Metallkolloide wird man aus der Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit nicht zu kleine Werte für $\frac{R}{r}$ erhalten. (Vgl. Abschnitt III.)

Andererseits darf man erwarten, dass bei vollkommen reinen kolloiden Metallen durch Bestimmung des kritischen Potentials und des Radius der Attraktionssphäre neue charakteristische Merkmale für die betreffenden Kolloide aufgefunden werden können oder dass sich wichtige Beziehungen zwischen beiden werden finden lassen.

D. Änderung der Goldkonzentration.

Eine Anzahl Versuche bezweckten den Einfluss der Goldkonzentration auf die Koagulationszeit zu ermitteln. Es wurden die Elektrolytkonzentrationen konstant gehalten, die Goldkonzentrationen variiert Tabelle 5) und die Zeit bestimmt, in welcher die Farbänderung int Violettrot eintrat. Diese Versuche ergaben keine sehr befriedigenden Resultate, da die Farbennuancen verschieden konzentrierter Goldhydrosole schlecht miteinander vergleichbar sind und die Qualität des Verdünnungswassers grossen Einfluss auf die Koagulationszeit ausübt. Immerhin lässt sich erkennen, dass die Koagulationszeit annähernd proportional der Verdünnung wächst.

Tabelle 5.

Mischungsverhältnisse.

Verdünnungsgrad der Goldlösung	ccm *Au*	ccm H_2O	ccm Elektrolyt (*a*)	Volumen der Flüssigkeit
I	10	0	2	12
III	10	20	6	36
V	10	40	10	60
X	10	90	20	120
XX	10	190	40	240

Fig. 5[1]) erhält einige der erhaltenen Werte für $t_{(VR)}$. Exaktere Ergebnisse sind von der Teilchenzählung zu erwarten. In der Tat wurde

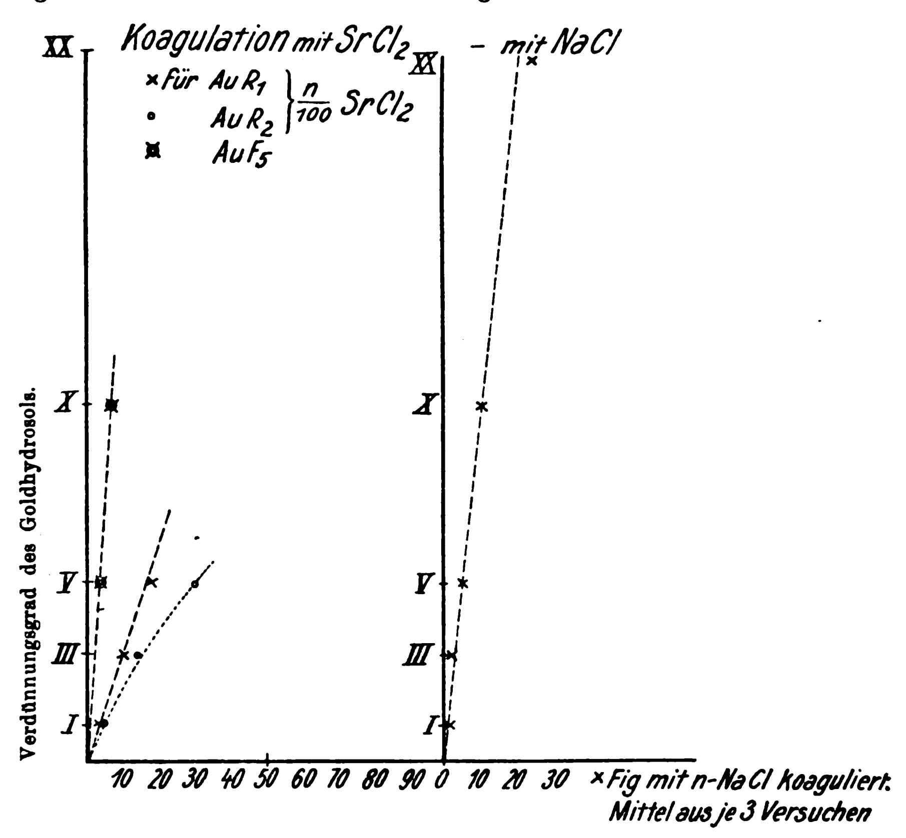


Fig. 5.

[1]) Alle Hydrosole waren hochrot mit Ausnahme von R_2, dessen Farbe unrein rot erschien, daher die Veränderung namentlich in starker Verdünnung schwer erkennbar; darauf ist wohl die starke Krümmung der Kurve zurückzuführen.

[2]) Statt $\times Fig$ lies $\times F_{19}$.

durch eine später zu erwähnende Untersuchung von A. Westgren und J. Reitstötter die oben erwähnte Gesetzmässigkeit bestätigt.

In wenigen vorläufigen Experimenten wurde versucht, den Einfluss der Temperatur (18 und 80°) auf die Koagulationszeit t_{VR} kennen zu lernen. Es zeigte sich eine Änderung annähernd entsprechend der Zähigkeitsänderung des Mediums, also durchaus nicht vergleichbar mit dem Temperatureinfluss auf chemische Reaktionen.

E. Einfluss des Zerteilungsgrades.

Eine Keimflüssigkeit $Au_{R_{50}}$, sowie drei nach dem Keimverfahren hergestellte hochrote kolloide Goldlösungen (Au_{Hyx}) verschiedenen Zerteilungsgrades wurden, ähnlich wie im Abschnitt IIB beschrieben, mit Strontiumchlorid (0·05-norm. Endgehalt) koaguliert. Alle Flüssigkeiten enthielten 30 mg/St. Gold sehr verschiedenen Zerteilungsgrades. Au_P enthielt weitaus die meisten, Au_{Hyx_7} weniger, die anderen noch weniger aber grössere Teilchen entsprechend der geringeren Menge der zu ihrer Herstellung zugesetzten Keimflüssigkeit Au_P.

Tabelle 6.

Bezeichnung	ccm Au_P bei der Herstellung zugefügt	$t_{(VR)}$[1] in Sekunden
$Au_{P_{50}}$	—	< 1
Au_{Hyx_7}	7	2·5
Au_{Hyx_3}	3	4·5
Au_{Hyx_1}	1	20·0

Man ersieht aus diesen Versuchen den grossen Einfluss des Zerteilungsgrades auf die Koagulationszeit, deren Bestimmung bei reinen kolloiden Goldlösungen als vorläufiges Mittel zur Prüfung auf Vorhandensein von Amikronen angewandt werden kann.

F. Zusammenfassung der bisherigen Versuchsergebnisse.

Die auf Farbänderung bei der Koagulation beruhenden Versuche haben zu dem wichtigen Ergebnis geführt, dass die Koagulationszeit $t_{(VR)}$ bei genügender Elektrolytkonzentration ein Minimum erreicht, das innerhalb der Versuchsfehler in weiten Grenzen unabhängig ist von der Konzentration und Art des fällenden Elektrolyten. Sie ist dann nur abhängig von der Zahl und Grösse der vorhandenen Goldteilchen und

[1]) Mittelwert aus 2—3 Versuchen.



von der Zähigkeit des Mediums, aber unabhängig von chemischen Wirkungen der Elektrolyte[1]).

Es sind demnach Einflüsse der Natur der fällenden Salze, die bei der langsamen Koagulation (z. B. bei der Bestimmung des Schwellenwertes) so sehr zur Geltung kommen, hier ausgeschaltet und nur solche rein physikalischer Natur bestimmend für den Koagulationsverlauf.

Man darf annehmen, dass bei ausreichender Elektrolytkonzentration eine genügende Entladung gleich nach Durchmischung der Flüssigkeit erreicht wird, und dass die Teilchendiffusion dann das Tempo der Koagulation bestimmt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes ermutigten zu einem eingehenden Studium der Koagulation unter Anwendung des Ultramikroskops zur Ermittlung der Änderung der Teilchenzahlen mit der Zeit. Diese bilden den Inhalt des Abschnitts III der vorliegenden Abhandlung.

III. Ultramikroskopische Untersuchung der Abnahme der Teilchenzahlen bei der Koagulation.

Entsprechend dem in Abschnitt II entwickelten Programm wandte ich mich der Aufgabe zu, die Abnahme der Primärteilchen mit der Zeit festzustellen. Erst nach Abschluss dieser Arbeit wurde mir die endgültige Theorie von Smoluchowskis bekannt, nach welcher nicht nur die Abnahme der Primärteilchen mit der Zeit, sondern auch die Änderung der Gesamtteilchenzahl zur Berechnung der Attraktionsradien herangezogen werden kann. Die Bestimmung der Gesamtteilchenzahl ist aber gegenüber der ersten Aufgabe verhältnismässig einfach, und ich hätte mir bei Beschränkung auf die letztere viel Zeit und Mühe ersparen können. Immerhin erscheint dieser Arbeitsaufwand nicht vergeblich, da wir jetzt über zwei voneinander unabhängige Methoden verfügen, nach welchen die Theorie von Smoluchowskis einer experimentellen Prüfung unterzogen werden kann. Der letzteren Methode haben sich auf meinen Vorschlag später Arne Westgren und J. Reitstötter bedient und sind verhältnismässig rasch zu recht schönen Resultaten gelangt.

Meine Aufgabe bestand also zunächst darin, in einer gegebenen Goldlösung möglichst genau die Zahl der vorhandenen Primärteilchen festzustellen, diese Lösung mit genügendem Elektrolytüberschuss zu koagulieren, die Koagulation in bestimmten Zeitabschnitten zu unter-

[1]) Es ist hier abgesehen von dem Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen, die, wenn sie den Charakter von Schutzkolloiden besitzen, die Gesetzmässigkeit verdecken würden.



brechen und die Zahl der noch vorhandenen Primärteilchen neben den entstandenen Sekundärteilchen festzustellen.

Gerade diese letztere Aufgabe ist besonders schwierig, da die Doppelteilchen und die mehrfachen heller leuchten als die ursprünglichen Primärteilchen, und dann, wenn sie ausserhalb der hellerleuchteten Schicht des Ultramikroskops liegen, Primärteilchen vortäuschen können. Auch ist zur korrekten Unterscheidung einige Übung erforderlich und genügende Zeit, um sie wenigstens 2—3 Sekunden beobachten zu können, ehe sie das Gesichtsfeld verlassen.

Ich habe daher die bisherigen ultramikroskopischen Einrichtungen im Laufe meiner Untersuchungen etwas abgeändert: der Beobachtungsraum im Spaltultramikroskop wurde bedeutend vergrössert (von 300 μ^3 auf 30 bis 40000 μ^3) und der erleuchtete Raum scharf gegen den dunklen abgegrenzt.

Weitere Vorbedingungen für die erfolgreiche Durchführung der Aufgabe waren:

1. Anwendung von gleichteiligen, von Amikronen freien Goldhydrosolen;

2. Koagulation mit einer genügenden Menge Elektrolyt, um das Minimum der Koagulationszeit zu erreichen;

3. Unterbrechung der Koagulation durch ein wirksames Schutzkolloid.

A.

1. Die Goldlösungen und deren Koagulation.

Die Goldlösung musste, wie erwähnt, möglichst gleichteilig und frei von Amikronen sein. Frühere Koagulationsversuche haben öfter ergeben, dass anfangs eine scheinbare Teilchenvermehrung statt der erwarteten -verminderung eintrat, oder dass die Teilchenzahl zunächst konstant blieb.

Wie G. Wiegner und A. Galecki[1]) feststellten, ist dies auf Vorhandensein von Amikronen zurückzuführen, deren Vereinigung zum Auftreten von sichtbaren Submikronen Veranlassung gibt, oder die sich an grössere Teilchen anlagern.

Eine neue in Gemeinschaft mit J. Reitstötter ausgearbeitete Modifikation des Keimverfahrens[2]) liefert aber hochrote Goldlösungen,

---

[1]) A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 177 (1912). Wiegner, Kolloid-Zeitschr. 8, 227 (1911).

[2]) Zsigmondy, Göttinger Nachr. v. 22. Juli 1916 und Reitstötter, Inaug.-Diss. Göttingen (noch nicht gedruckt).

die in bezug auf Gleichteiligkeit hohen Anforderungen genügen und frei von unsichtbaren Teilchen sind, so dass sie ein gutes Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung bildeten.

Zur Verwendung gelangten drei Hydrosole vom Teilchenradius $r_1 = 16{\cdot}8$ (Serie *A*, *B*, *C*), $r_2 = 13{\cdot}4$ (Serie *D*) und $r_3 = 24{\cdot}2\ \mu\mu$ (Serie *E* und *F*).

Koagulation. Je 50 ccm einer 0·2-normalen Kochsalzlösung wurden, wie in Kapitel IIB beschrieben, möglichst plötzlich unter starkem Umrühren in je 50 ccm der auf das 10—20fache verdünnten Goldlösung geschüttet. Nach Verlauf von 2, 5, 10, 20, 40 und 80 Sekunden wurde nun zur Unterbrechung der Koagulation zu jeder Portion der Flüssigkeit je 10 ccm einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum unter lebhaftem Umschwenken gegossen. Diese Menge übertrifft die zur Schutzwirkung erforderliche um das Hundertfache; dass sie zur schnellen und vollständigen Unterbrechung der Koagulation ausreicht, davon habe ich mich durch mehrfache Untersuchung überzeugt. Sowohl die Farbennuance wie die Teilchenzahlen erlitten nach Gummizusatz keine Änderung, auch wenn man die Hydrosole durch mehrere Tage stehen liess[1]).

Bei späteren Versuchen der Serien *E* und *F* wurde auch so verfahren, dass man von den 100 ccm koagulierender Flüssigkeit eine kleine Menge, z. B. 10 ccm abfüllte und diese in eine grössere Menge, z. B. 200 ccm gummihaltiges Wasser goss, um gleichzeitig mit eintretender Schutzwirkung die Kochsalzlösung bis nahe an den Schwellenwert zu verdünnen und so eine doppelte Gewähr für wirksame Unterbrechung der Teilchenvereinigung zu erreichen.

Die Teilchen der so erhaltenen Flüssigkeiten wurden nach entsprechender Verdünnung sofort oder zur Kontrolle nach ein- bis mehrtägigem Stehen ausgezählt. In der Regel ergaben sich bei den zweiten Zählungen keine die Fehlergrenzen der Methode überschreitenden Abweichungen.

2. Ultramikroskopie der koagulierten Goldsole.

Einrichtung des Ultramikroskops. Mit gutem Grunde wurde bisher meist in der Ultramikroskopie die Verwendung von möglichst vollkommenen Objektiven hoher Apertur angestrebt: wächst ja die Helligkeit der Beugungsscheibchen proportional dem Quadrat der numerischen Apertur, gleichzeitig wird eine bessere Auflösung der Teil-

[1]) Ob das Gummi schon in der ersten Sekunde seine volle Wirkung entfaltet kann ich allerdings nicht mit Bestimmtheit sagen. Ist der Schutz eingetreten, so ist er ein dauernder.



chenabstände erreicht. Leider ist mit Objektiven hoher Apertur und starker Vergrösserung ein Übelstand verknüpft, der bei vorliegender Untersuchung sehr ins Gewicht fällt. Die vollkommeneren Beobachtungsmikroskope mit Objektiven hoher Apertur und starker Vergrösserung besitzen eine sehr kleine Sehtiefe (meist wenige μ Tiefe), und der Beleuchtungskegel muss dementsprechend im Raum engster Einschnürung auf eine noch kleinere Tiefe abgegrenzt werden.

Dies bedingt aber Fehlerquellen, die zwar nicht bei der gewöhnlichen Teilchenzählung kleinerer Submikronen zum Zwecke der Grössenbestimmung, wohl aber bei Koagulationsversuchen wegen der Anwesenheit hellerer Teilchen sehr ins Gewicht fallen, da diese auch ausserhalb der hellsten Schicht noch sichtbar werden und kleinere Submikronen vortäuschen können.

Beim Kardioid-Ultramikroskop fällt diese Fehlerquelle zwar weg, seine Anwendung schien aber aus anderen Gründen nicht ratsam[1]).

Ich entschloss mich daher, von der Anwendung der Objektive starker Vergrösserung und Apertur zur Beobachtung abzusehen und zu schwächeren überzugehen. Nach zahlreichen Versuchen wurde als vorläufig zweckentsprechend das Vertauschen der beiden Objektive des Spaltultramikroskops erkannt und zur Anwendung gebracht. Als Beleuchtungsobjektiv diente also für die Untersuchung bei Serie F das Objektiv D^*, welches samt der daran befestigten Küvette zur Anwendung kam, als Beobachtungsobjektiv das System AA der Firma Zeiß in Kombination mit dem gewöhnlich verwendeten Messokular 4 mit Netzteilung.

Als Spalt diente der Bilateralspalt der Firma Winkel, der eine genügende Breite besitzt. Derselbe wurde unmittelbar vor das Beleuchtungsobjektiv D^* gestellt. Die richtige Einstellung desselben erfordert einige Vorsichtsmassregeln. Um den Beobachtungsraum möglichst scharf vom dunklen Raum optisch abzugrenzen, wurden mittels eines in den Tubus des Beleuchtungsobjektivs eingeschobenen zweiten Spalts von ca. 1 mm Breite die von oben und unten kommenden Strahlen abgeblendet; dementsprechend war der Raum engster Einschnürung von zwei nahezu parallelen Horizontalebenen begrenzt. Der dadurch be-

[1]) Es wird daselbst ein Raum von ca. 3—6 μ Dicke durch Quarzplatten abgegrenzt. Die Tiefe dieses Raumes ist nicht konstant, da man das Einklemmen von Staubteilchen zwischen Deckglas und Objektträger nicht ganz vermeiden kann; sie müsste also bei jedem Versuch neu bestimmt werden, und zwar mit Hilfe der Mikrometerschraube, deren Einteilung zur genauen Tiefenermittlung nicht fein genug ist.



dingte Lichtverlust wurde durch Anwendung entsprechend grobteiliger Goldhydrosole ausgeglichen. Zur Durchführung der geeigneten Tiefenbegrenzung wurden beide Spalte vorübergehend vertikal gestellt und der Bilateralspalt solange verengt oder erweitert, bis das scharf abgegrenzte Lichtbündel im Raume engster Einschnürung die Innenseiten des Quadrates der Netzteilung oben berührte. Nach Horizontalstellung der beiden Spalten konnte dann gezählt werden. Der zur Beobachtung dienende Raum war dann würfelförmig und sein Volumen $= L^3$, wo L die Länge der Innenseite des Beobachtungsquadrates darstellt. Dieser Raum hatte eine Grösse von 39 300 μ^3, und die Hydrosole mussten entsprechend stark, z. B. auf das Tausendfache verdünnt werden. Das relativ grosse Volumen, das zur Beobachtung gelangt, und die schwache Vergrösserung des Beobachtungsmikroskops ermöglichen eine genügend lange Betrachtung der Teilchen, um entscheiden zu können, ob-Primär- oder Sekundärteilchen vorliegen.

Ich unterlasse hier die Beschreibung aller Einzelheiten bezüglich Zentrierung und Justierung des Apparats, da die vorliegende Anordnung als provisorisch angesehen werden kann und später durch eine vollkommenere ersetzt werden wird.

3. Teilchenzählung.

Um einen guten Mittelwert zu erhalten, wurde bei jedem Einzelwert der Zählung die Flüssigkeit stets um eine kleine Strecke von rechts nach links oder umgekehrt verschoben. Eine auf Stativ befindliche Schraubenklammer, in die der Abflussschlauch der Küvette oberhalb des Quetschhahns eingeklemmt war, diente diesem Zwecke. Nach je zehn Einzelwerten wurde der Quetschhahn geöffnet, um neue Flüssigkeit in den Beobachtungsraum treten zu lassen. Je 200 bis 300 Einzelwerte wurden zur Bestimmung der Teilchenzahl verwendet.

Zunächst wurde allerdings aus 1000—2000 Einzelwerten die Gesamtteilchenzahl n_0 der ursprünglichen Goldlösung bestimmt, hierauf die Zahl der stets in geringer Menge vorhandenen gelben und braunen; durch Subtraktion erhielt man die Zahl der grünen Teilchen.

Bei der Koagulation vermindert sich die Gesamtzahl der Primärteilchen proportional der Verminderung der in der Hauptmenge vorhandenen grünen; da diese viel leichter von den vorhandenen Sekundärteilchen zu unterscheiden sind als die andersfarbigen Primärteilchen, so wurde die Abnahme der grünen Teilchen allein berücksichtigt. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass dadurch irgendeine in Betracht kommende Fehlerquelle entsteht, da die braunen und die gelben Teilchen

annähernd die gleiche Grösse (Helligkeit) und Beweglichkeit besassen wie die grünen. Sie werden sich also an der Koagulation in gleichem Masse beteiligen wie die letzteren und müssen demnach bei der Feststellung der relativen Abnahme der Teilchenzahlen nicht berücksichtigt werden, wohl aber bei der Feststellung der Gesamtteilchenzahl.

B. Serienversuche.

Die Versuche der Koagulationsserien *A*, *B*, *C* dienten nur zur vorläufigen Orientierung und zur Erlangung der nötigen Übung in der Unterscheidung von Primär- und Sekundärteilchen.

Serie *D* wurde noch grösstenteils mit dem Spaltultramikroskop in seiner ursprünglichen Anordnung durchgeführt. Als Versuchsobjekt diente Goldhydrosol Au_{IIS} mit Teilchen vom Radius $r = 13{\cdot}4\,\mu\mu$. Zur Bestimmung der Teilchenzahl n_0 wurde nicht nur die gewöhnliche Anordnung verwendet, sondern auch eine Anzahl Kombinationen von anderen Objektiven und Okularen. Man erhielt trotz der sehr verschieden grossen Räume, in welchen die Teilchen gezählt wurden und bei verschiedenen Graden der Verdünnung recht gute Übereinstimmung der auf gleiche Räume berechneten Teilchenzahlen. (Vgl. Tabelle 7.)

Tabelle 7.

Beleuchtungs-objektiv	Beobachtungs-objektiv und Okular	Verdünnung	Teilchenzahl bei gleichen Räumen und Verdünnung	Anzahl der Einzelwerte	Raum μ^3
AA	*D** Ok. 4	$^1/_2$	2·35 2·20 2·24	100 100 100	299
AA	*D** Ok. 1	$^1/_{10}$	2·32	100	900
AA	*C* Ok. 1	$^1/_{20}$	2·19 1·98	200 200	3300

Die Abweichungen vom Mittelwert sind nicht grösser als sie infolge der zufälligen Unregelmässigkeit der räumlichen Verteilung in der Regel auftreten. Grösser sind die Fehler bei den Koagulationsversuchen, weil mit zu kleinen Räumen gearbeitet wurde.

Bei Serie *E* und *F* wurde die im Abschnitt III, A, 2 beschriebene Einrichtung und ein Raum von 39 300 μ^3 verwendet. Bei der starken Verdünnung kommen hier die Staubteilchen des Wassers, bzw. der Gummilösung schon erheblich in Betracht, und es gehört einige Übung dazu, sie immer von Primärteilchen zu unterscheiden. Die Möglichkeit aber, die Einzelteilchen länger beobachten zu können, schützt schon er-

heblich vor Täuschungen. Diese Vervollkommnung der Methode führte auch zu einer recht interessanten Entdeckung, dass nämlich die grünen Primärteilchen zunächst zu gleichfalls grünen, aber viel helleren Sekundärteilchen sich vereinigen; erst nach einiger Zeit ändern sie ihre Farbe in Braun. Ob die grüne Farbe den Doppelteilchen im allgemeinen zukommt und die braune erst durch Anlagerung eines dritten oder vierten Teilchens zustande kommt, habe ich noch nicht näher untersucht. Ich halte es für viel wahrscheinlicher, dass die grünen Sekundärteilchen dadurch entstehen, dass die Primärteilchen zunächst noch durch eine ganz dünne Wasserhaut oder durch Spuren fremder Kolloidstoffe voneinander getrennt sind, und dass erst ihre allmählich erfolgende ganz dichte Aneinanderlagerung die Farbänderung bewirkt. Das Gummi arabicum verhindert diese während der Koagulation eintretende Verdichtung, und so kommt es, dass man die grünen Sekundärteilchen nachher im Ultramikroskop zu sehen bekommt. So waren beim Dreisekundenversuch von 197 grünen Primärteilchen 41 verschwunden und dafür 18 hellgrüne aufgetreten, während die Zahl der gelben und roten sich von 22 auf 18·5 vermindert hatte. Bei einem anderen Versuch waren nach 80 Sekunden von 197 grünen Primärteilchen noch 48 vorhanden, ausserdem 5 hellgrüne Sekundärteilchen, während die Hauptmenge der letzteren braun gefärbt war.

Für die Serien E und F wurde ein hochrotes Hydrosol H mit ziemlich grossen Teilchen verwendet.

$$\text{Teilchenradius } r = 24{\cdot}2\ \mu\mu, \quad n_0 \begin{cases} \text{für } E = 0{\cdot}55 \,.\, 10^{10} \\ \quad „\ \ F = 0{\cdot}27 \quad „ \end{cases}$$

Auf 197 grüne Teilchen waren 22 gelbe und rote Primärteilchen vorhanden.

Die Resultate der Koagulationsversuche finden sich in der folgenden Tabelle:

Zeit in Sekunden von Beginn der Koagulation an	Zahl der grünen Primärteilchen für die Serien		
	D	E	F
0	1·93	1·97	1·97
2	1·42	1·35	—
3	—	—	1·56
5	—	1·19	—
10	1·17	0·89	—
20	0·75	0·52	1·12
30	0·52	—	—
40	—	0·29	0·66 0·76 (?)
60	—	—	0·44
80	—	—	0·49 (?)

Man erkennt gewisse Unregelmässigkeiten, namentlich bei den Werten für kurze Koagulation und bei Serie *F* für 40, 60 und 80 Sekunden. Ich vermute, dass diese letzteren auf kolloide Verunreinigungen des destillierten Verdünnungswassers zurückzuführen sind, deren Wirkung um so mehr in Betracht kommt, je stärker die Verdünnung ist und je länger die Koagulation dauert.

In der Tat geben die über eine halbe bis mehrere Stunden ausgedehnten Versuche ganz unmögliche, viel zu kleine β-Werte.

Einen direkten Beweis für die Wirkungen der Verunreinigungen des Wassers geben folgende Versuche: Au_{B_1} wurde in üblicher Weise mit Wasser verdünnt, und zwar *A* mit Wasser, das für die Versuchsserie gedient hatte; *B* mit besonders gereinigtem Wasser. Nach sechs Stunden wurde die Koagulation unterbrochen.

Die Zählung ergab:

	Noch vorhandene grüne Primärteilchen	Gelbe und braune Teilchen
A	36	134
B	3·2	20

Sowohl die Zahl der Primär- wie der Sekundärteilchen war im Falle *B* viel kleiner als im Falle *A*, also die Koagulation in derselben Zeit viel weiter vorgeschritten. Man darf annehmen, dass der Salzzusatz, geradeso wie die Abscheidung der Farbstoffe bei der Anfärbung der Fasern in der Färberei hier auch die Abscheidung der spurenweise überall vorhandenen Wasserkolloide (Silikate aus dem Glase, organische Kolloide aus Staubteilchen entstanden usw.) begünstigt und dass eine so entstandene Schutzhülle der Vereinigung der Goldsubmikronen hinderlich ist, eine länger dauernde Koagulation sehr beeinträchtigt, ja vielleicht vollkommenen Schutz auf einzelne Teilchen ausübt. Die Wirkung dieser Verunreinigungen kommt bei der kurzen Koagulation weniger in Betracht, bei der lange dauernden aber um so mehr. Ich vermute, dass dieser Einfluss bei allen Koagulationsversuchen mit reinen Goldteilchen zur Geltung kommt, sobald man die Versuchsdauer über mehrere Minuten hinaus ausdehnt; denn auch bei den Versuchen von Westgren und Reitstötter zeigt sich eine Abnahme der β-Werte bei höheren Koagulationszeiten und stärkerer Verdünnung.

Bei den Versuchen waren mir die Herren Dr. Bachmann, Dr. J. Gann und Herr J. Reitstötter behilflich, denen ich für ihre Mitwirkung meinen besten Dank ausspreche.

C. Vergleich mit der Theorie.

Nach v. Smoluchowski[1]) ist die Gesamtzahl der in einem Volumen v zur Zeit t nach Koagulationsbeginn noch existierenden Teilchen:

$$\Sigma\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}, \qquad (1)$$

worin ν_0 die ursprünglich im Volumen v enthaltene Zahl der Primärteilchen bedeutet, ν_1, ν_2, ν_3 die Zahlen der zur Zeit t vorhandenen einfachen, doppelten, dreifachen bedeuten und $\beta = 4\pi n_0 DR$[2]). — Die Anzahl der einfachen Primärteilchen ist zur Zeit t:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta t)^2}, \qquad (2)$$

auf diese Formel beziehen sich die vorliegenden Messungen; Westgren und Reitstötter haben die Abnahme der Gesamtteilchenzahl festgestellt, bei ihrer Arbeit ist Formel (1) anzuwenden.

v. Smoluchowski hat für meine Versuchsresultate die β-Werte nach der Formel (2) $\left(\beta = \frac{1}{t}\left[\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right]\right)$ berechnet; sie finden sich in den drei folgenden Tabellen zusammengestellt:

Serie *D*.

t	ν_1	β
0	1·93	—
2	1·42	(0·083)
10	1·17	0·028
20	0·75	0·0302
30	0·52	0·0309
	$\beta = 0·0299$	

Serie *E*.

t	ν_1	β
0	1·97	—
2	1·35	(0·105)
5	1·19	(0·058)
10	0·89	0·049
20	0·52	0·0475
40	0·29	0·0403
	$\beta = 0·0456$	

Serie *F*.

t	ν_1	β
0	1·97	—
3	1·56	(0·040)
20	1·02	0·0195
40	0·66	0·0183
	0·76	(0·0153)
60	0·44	0·0187
80	0·49	(0·0126)
	$\beta = 0·0188$	

Das aus der Teilchenzählung berechnete β sollte für jede Versuchsserie konstant sein; sieht man von den unzuverlässigen Werten ab, so zeigt sich in der Tat annähernde Konstanz, soweit das bei den beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten zu erwarten ist. Die geklammerten Werte für 2—3 Sekunden und ebenso die von mir mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917) und Physik. Zeitschrift **17**, 23 (1916).

[2]) Hierin bedeuten: n_0 die Anzahl der ursprünglichen Primärteilchen in 1 ccm,
D den Diffusionskoeffizienten der Teilchen,
R den Radius der Anziehungssphäre.

Fragezeichen versehenen sind von v. **Smoluchowski** mit Recht bei der Bestimmung des Mittelwertes von β unberücksichtigt gelassen worden.

Aus:

$$\frac{R}{r} = \frac{\beta}{\frac{2}{3}\frac{H\Theta}{N}\frac{1}{\eta}n_0}\text{ [1])}$$

wurde noch das Verhältnis der Radien der Attraktionssphären zum Teilchenradius berechnet.

Es ergab sich für die Serie D: $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$, für die Serie E: $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$, für die Serie F: $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$. Die Werte für D können wir mit Bezug auf das früher Gesagte unberücksichtigt lassen, da wegen Anwendung der alten Einrichtung des Spaltultramikroskops die β-Werte in dieser Serie sicher zu klein sind.

Aus E und F ergibt sich, dass das Verhältnis von $\frac{R}{r}$ ca. 2·6 bis 3 beträgt, dass also die Radien der Wirkungssphäre mehr als doppelt so gross sind wie die Teilchenradien, was auch der Fall sein muss, wenn sie sich auf eine gewisse Entfernung anziehen, da $\frac{R}{r} = 2$ für den Fall des Haftens bei unmittelbarer Berührung gilt. (Vgl. Anm. 1, S. 604.)

Eine sehr beachtenswerte Ergänzung und Erweiterung des experimentellen Materials ist in jüngster Zeit von **Westgren** und **Reitstötter** geschaffen worden, welche die Verminderung der Gesamtteilchenzahlen festgestellt haben, und zwar nicht im Spaltultramikroskop, sondern nach der schon von **Westgren** früher ausgearbeiteten Zählmethode in einer Pizeïnkammer zwischen Deckglas und Objektträger. Sowohl die Formel zur Berechnung von β bzw. $\frac{R}{r}$, wie auch die Methode waren also andere als die von mir benutzten; trotzdem zeigte sich eine recht gute Übereinstimmung in den $\frac{R}{r}$-Werten. Im folgenden gebe ich einige Resultate aus dieser Arbeit wieder. Der Teilchenradius war hier stets 96 $\mu\mu$.

---

[1]) $H = 8{\cdot}31 \,.\, 10^7$
$N = 6{\cdot}2 \,.\, 10^{23}$
$\eta = 0{\cdot}01$
$\Theta = 290$

I.

$\nu_0 = 2{\cdot}69 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1073 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 290{\cdot}4$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	2·69	—
60	2·34	3·74
120	2·25	2·47
240	2·02	2·07
420	1·69	2·10
600	1·47	2·09
900	1·36	1·62
1320	1·20	1·41

II.

$\nu_0 = 5{\cdot}22 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1060 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 291{\cdot}0$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	5·22	—
60	4·35	2·56
120	3·63	2·81
180	3·38	2·33
300	2·75	2·33
420	2·31	2·31
600	1·95	2·16
900	1·48	2·19

III.

$\nu_0 = 10{\cdot}07 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1045 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 291{\cdot}4$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	10·07	—
60	7·08	2·75
120	5·54	2·60
180	4·96	2·17
240	4·05	2·40
300	3·82	2·12
360	3·39	2·15

IV.

$\nu_0 = 20{\cdot}22 \,.\, 10^8$ pro ccm
$\eta = 1082 \,.\, 10^{-5}$
$\Theta = 290{\cdot}2$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma\nu)\,10^{-8}$	$\frac{R}{r}$
0	20·22	—
30	13·40	3·41
60	11·00	2·80
120	7·92	2·60
180	6·30	2·48
300	4·82	2·14
420	3·73	2·15
600	2·86	2·05

Man sieht, dass die Koagulationszeiten annähernd proportional der Verdünnung zunehmen und dass $\frac{R}{r}$ im Mittel fast durchaus grösser als 2·2 ist, im Mittel der drei ersten Versuche meist grösser als 2·5 in guter Übereinstimmung mit den Resultaten meiner Serien *E* und *F*. Auch bei anderen Teilchenradien (76, 120 und 182 $\mu\mu$) wurde das Verhältnis $\frac{R}{r}$ bei den ersten drei Versuchen im Mittel 2·2 bis 2·4 gefunden. Ausführlicheres darüber wird von den beiden Forschern demnächst selbst berichtet werden.

Die allmähliche Abnahme von $\frac{R}{r}$ kann nicht wundernehmen; denn sowohl die oben erwähnte Wirkung der Wasserkolloide wie auch

eine vereinfachende Annahme bei der Ableitung der Formel müssen die Resultate in diesem Sinne beeinflussen[1]).

Der Einfluss der Wasserkolloide ist hier allerdings durch Anwendung von sorgfältig gereinigtem Wasser stark herabgesetzt; dafür wurde aber in stärkerer Verdünnung gearbeitet, wodurch das Verhältnis $\frac{\text{Wasserkolloide}}{\text{Goldoberfläche}}$ ungünstig beeinflusst wird[2]).

Auch bei meinen Versuchen macht sich, falls man alle Beobachtungen heranzieht, eine Abnahme von β, bzw. von $\frac{R}{r}$ bemerkbar; hier aber sind die ersten Werte als unzuverlässig zu bezeichnen, da sie sich nur auf wenige Sekunden beziehen. Bei Westgren und Reitstötter sind aber die ersten Koagulationsversuche schon auf eine Minute und darüber ausgedehnt, und die Unterbrechung geschah mit einem ganz ungewöhnlichen Überschuss des wirksamsten Schutzkolloids, der Gelatine, beinahe momentan.

Durch alle diese Versuche erscheint auf Grund der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie die schon lange gemachte Annahme, dass die Koagulation eines irreversiblen Hydrosols auf Anziehungskräfte zwischen den Ultramikronen zurückzuführen ist, weitgehend begründet. Die Stabilität der Hydrosole mit normaler Teilchenladung ist auf die elektrische Ladung der Teilchen zurückzuführen, und dieses Hindernis der Teilchenvereinigung wird durch Entladung, welche der Elektrolytzusatz bewirkt, beseitigt. Die Theorie von v. Smoluchowski gestattet auch ein ungefähres Urteil über die Radien der Attraktionssphäre; diese erweisen sich als nicht viel grösser als der doppelte Teilchenradius. Das Gesetz der Abnahme dieser Anziehungskräfte mit der Entfernung ist vorläufig noch nicht feststellbar. Es ist aber anzunehmen, dass die Attraktion sehr stark mit der Entfernung abnimmt, wie überhaupt bei Kräften, die in der Kapillaritätslehre in Betracht kommen.

Dafür sprechen viele Tatsachen in der Kolloidchemie, so die irre-

---

[1]) Die Ableitung der Formel enthält die Annahme, dass $D.R$ oder $\frac{R}{r}$ auch für Doppelteilchen und mehrfache Teilchen konstant ist. Diese vereinfachende Annahme ist bei Doppelteilchen sicher nicht ganz erfüllt und wird um so weniger zutreffen, je weniger dicht sich die Teilchen bei der Koagulation zusammenlagern, je mehr sie also von der gleichfalls vorausgesetzten Kugelgestalt abweichen. Es ist wohl anzunehmen, dass dieser Einfluss zur Geltung kommt; aber obige Resultate sprechen mehr für den Einfluss der Wasserkolloide.

[2]) Die Kolloide können aus dem Glase stammen.

versible Koagulation der Metallhydrosole, die bekanntlich einen sehr dichten, wasserarmen Niederschlag geben. Auf keinerlei Weise gelingt es, die einmal dicht vereinigten Metallteilchen wieder voneinander zu trennen, weder durch Wegwaschen der fällenden Elektrolyte, noch durch nachträgliche Aufladung der Teilchen, noch auf andere Weise. Sobald zwei Goldteilchen mit reiner Oberfläche vereinigt sind, lassen sie sich nicht mehr trennen; verhindert man aber die innige Berührung der einzelnen Metallteilchen, z. B. durch zwischengelagerte Kolloide (wie kolloide Kieselsäure, Zinnsäure bei Cassiusschem Purpur), so lässt sich durch nachträgliche Aufladung die Trennung trotz eingetretener Koagulation wieder durchführen.

In solchen Fällen, wenn also die Metallteilchen in einiger Entfernung voneinander gehalten werden, vermag die elektrische Ladung die Teilchenattraktion noch zu überwinden.

D. Einfluss der Teilchenabstände.

Das gleiche gilt von allen peptisierbaren Gelen, wie vom Gel der Zinnsäure, des Eisenoxyds, des Arsensulfids usw. Dieselben sind meist sehr wasserreich, und man darf annehmen, dass ihre Amikronen in diesem Zustande durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind. Ladet man die Gelteilchen genügend auf (z. B. bei Zinnsäure durch Spuren von Alkali, bei kolloidem Eisenoxyd durch kleine Mengen von Säure oder Ferrichlorid usw.), so tritt Zerfall des Gels ein, und zwar in einer später näher zu beschreibenden Weise, indem der flockenartige Verband zunächst an den Stellen gelöst wird, wo er an sich schon gelockert war. Die sehr interessanten Beobachtungen werde ich bei anderer Gelegenheit beschreiben.

Trocknet man das Gel aber ein, so dass die Einzelteilchen zur Berührung kommen, dann ist die Peptisation mit verdünnten Lösungen von Alkali oder Säure überhaupt nicht mehr möglich[1]), und man muss zu energischem chemischen Eingriff mit konzentrierten Reagentien schreiten, um auf dem Umwege über eine chemische Verbindung das Sol zurückzugewinnen.

In überraschender Weise dokumentiert sich der Einfluss des Teilchenabstandes bei sehr lockeren, leicht peptisierbaren Hydrogelen der Zinnsäure, z. B. bei dem von Heinz[2]) untersuchten Gel, das sich mit Alkali noch peptisieren liess bei einem Molekularverhältnis $200\,SnO_2$

[1]) Vgl. Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 177 u. 178, Jena 1905.

[2]) E. Heinz, Inaug.-Diss. Göttingen 1914 und Referat: Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie 89, 213 (1914).



zu $1 K_2O$. Heinz fand, dass nach einmaligem Absaugen dieses Gels (wobei es einen Teil seines Wassergehaltes verlor) nicht mehr mit stark verdünnter Kalilauge peptisierbar war. Näher ist dies Verhalten von Glixelli untersucht worden[1]).

Es zeigte sich, dass um so mehr konzentrierte Lauge und um so grössere Mengen derselben zur Peptisation gebraucht wurden, je mehr Wasser beim Filtrieren aus dem Gel entfernt worden war, je näher die Teilchen also aneinander rücken, und zwar ist, wie aus der Tabelle in Anm. 1 ersichtlich, ein so enormer Unterschied in der Peptisierbarkeit zu erkennen, dass man an chemische Veränderung des Niederschlags denken möchte, etwa an Dehydratation, die aber bei Gegenwart von überschüssigem Wasser und wegen des angewandten niederen Druckes sicher nicht eingetreten ist.

Alle diese Versuche, ferner auch die Tatsache, dass die Gele beim Eintrocknen immer fester werden u. a. m. geben Belege für die von vornherein plausible Annahme, dass die Attraktionskräfte mit abnehmendem Radius stark zunehmen.

E. Beziehungen zu anderen Erscheinungen.

Die Attraktionsradien R geben demnach nicht die grösste Distanz an, in welcher zwei Teilchen überhaupt aufeinander anziehend wirken, sondern sind jedenfalls kleiner als die Sphären einer bereits vorhandenen schwachen Anziehung, und es ist anzunehmen, dass schnell bewegte Teilchen die Sphären R durcheilen ohne sich zu vereinigen, während langsam bewegte auf grössere Distanz als R zum Zusammentreten gezwungen werden.

Noch grösser würden die Anziehungsbereiche sein, wenn die An-

---

[1]) Aus den noch nicht publizierten Versuchen sei folgendes mitgeteilt: Das Gel der Zinnsäure war so leicht peptisierbar, dass das Molarverhältnis 1 Mol KHO: 500 Mol SnO_2 bereits vollständige Peptisation bewirkte. Nach Abfiltrieren desselben in der in *A* bezeichneten Weise, waren die in *B* gegebenen Molarverhältnisse $KHO:SnO_2$ noch nicht ausreichend, vollständige Peptisation bei einstündigem Kochen zu bewirken:

A	B
1. Auf dem Papierfilter gesammelt	1 : 20
2. Auf dem Kollodiumfilter abgesaugt	1 : 10
3. Auf dem Kollodiumfilter so stark wie möglich abgesaugt (Gel pulvrig)	1 : 5

Gel 3 brauchte mehr als viermal soviel KHO als Gel 1 und hundertmal soviel als das frische Gel, um wieder in ein Sol zurückverwandelt zu werden. Glixelli hat auch gefunden, dass das Gel selbst eine schwache negative Ladung trägt, die aber nicht ausreicht, um Peptisation herbeizuführen. [Kolloid-Zeitschr. **13**, 195 (1913).]

ziehung polar auf bestimmte Stellen verteilt wäre wie bei Magneten. Es ist nicht unmöglich, dass derartiges den Tatsachen entspricht, und ich möchte auf einige Erscheinungen hinweisen, die damit vereinbar sein könnten. Häufig tritt der Fall ein, dass Kolloide kristallisieren. Besonders ausgesprochen zeigt sich dies keim kolloiden Silber[1]). Nicht nur Hydrosole desselben, sondern auch pulverige Niederschläge verwandeln sich nach Wochen oder Monaten in ein Haufwerk von Kristallen.

In der Regel wird diese Kristallisation erklärt unter der Annahme dass grössere Teilchen auf Kosten der kleineren heranwachsen, indem diese sich zu einer gegenüber den grösseren Kriställchen übersättigten, aber gegenüber den kleineren Teilchen ungesättigten Lösung auflösen, in der die erstgenannten Teilchen fortwährend weiterwachsen, bis alle kleineren aufgezehrt sind. v. Weimarn nimmt aber an, dass die Teilchen selber zu grösseren Kristallen zusammentreten.

Sollte ein solches Zusammenwachsen der Ultramikronen zu wohlausgebildeten mikroskopischen Kristallen tatsächlich stattfinden, so würde das auf bevorzugte Richtungen schliessen lassen, mit denen die Teilchen sich anziehen. Allerdings müssten erst Beweise für den tatsächlich erfolgenden Zusammenschluss der Submikronen zu mikroskopischen Kristallen erbracht werden, und bei kolloidem Gold ist ein Heranwachsen der Niederschläge zu solchen Kriställchen noch nicht beobachtet worden.

F. Attraktion zwischen verschiedenartigen Teilchen. Schutzwirkung.

Teilchenvereinigung zwischen verschiedenartigen, wenn auch gleichsinnig geladenen Teilchen ist schon lange beobachtet worden, sie gehört zu den alltäglichen Erscheinungen der Kolloidchemie, und wir treffen sie an bei der Schutzwirkung. Hier aber ist der Vorgang von dem der Koagulation insofern verschieden, als er nicht zu einer vollständigen Ausflockung führt, sondern zum Stillstand kommt, wenn die Teilchen des einen Kolloids genügend von denjenigen des anderen aufgenommen haben[2]). Die Ultramikronen der elektrolytempfindlichen Kolloide bleiben isoliert und werden geradezu gegen Koagulation durch

---

[1]) C. Lea, v. Weimarn, Zsigmondy, vgl. des Verfassers Kolloid-Chemie, 1912, S. 131.

[2]) Näheres über Schutzwirkung vgl. des Verf. Kolloidchemie, S. 112. Nur wenn die beiden reagierenden Kolloide entgegengesetzte Ladung tragen, tritt bei gewissen Mengenverhältnissen vollkommene Koagulation ein (W. Biltz, Neisser u. Friedemann).



Elektrolyte geschützt. Zuweilen, wenn die Teilchen des Schutzkolloids gross sind, vereinigen sich auch mehrere Goldteilchen mit einem des Schutzkolloids, und dieser Vorgang kann ultramikroskopisch verfolgt werden[1]).

Wir haben hier also Attraktion zwischen verschiedenartigen Teilchen, selbst wenn dieselben gleichsinnig und stark elektrisch geladen sind wie bei ammoniakalischen Caseïnlösungen und kolloidem Gold. Bei den enormen Unterschieden der Schutzwirkung zwischen verschiedenen Kolloiden müssen wir spezifische Anziehung annehmen, die ähnlich der chemischen Affinität von der Natur der in Betracht kommenden Substanzen abhängig ist. W. Biltz hat seinerzeit, um dieser Ähnlichkeit Ausdruck zu verleihen, für die Ursachen derartiger Wirkungen den Namen Zustandsaffinität vorgeschlagen.

G. Beziehungen zu bisherigen Theorien der Koagulation.

Es ist nicht meine Absicht, eine eingehende Kritik der früheren Koagulationstheorien zu geben, und ich verweise diesbezüglich auf die Ausführungen von Fr. Powis[2]) und v. Smoluchowski[3]). Nur einige Bemerkungen, die Problemstellung betreffend, mögen hier gestattet sein.

Die meisten Koagulationstheorien sind zurückzuführen auf zwei von Hardy aufgestellte Fundamentalsätze, deren wesentlichsten Inhalt ich hier wiedergeben möchte[4]).

1. Der isoelektrische Punkt stellt sich als ein solcher von grosser Bedeutung heraus, da mit Annäherung an diesen die Stabilität des Hydrosols abnimmt und im isoelektrischen Punkt verschwindet, indem Koagulation oder Fällung eintritt[5]).

2. Das Koagulationsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit eines seiner Ionen bestimmt; das koagulierende Ion hat immer das entgegengesetzte elektrische Zeichen wie das Teilchen[6]).

Diese Sätze sind (neben einigen anderen) von Hardy näher begründet worden. Gegen den ersten wurden aber Einwände erhoben, auf deren wichtigsten schon weiter oben eingegangen worden ist[7]).

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 631.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 186—212 (1914).

[3]) Ibid. 1917.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 (1900).

[5]) Vgl. S. 388 der Hardyschen Arbeit (der Satz ist leider durch die Übersetzung entstellt und in fehlerhaftem Deutsch wiedergegeben).

[6]) Vgl. S. 391 der Hardyschen Arbeit.

[7]) Ich brauche hier nicht auf Billitzers Einwand einzugehen, nach welchem Hydrosole gerade im isoelektrischen Punkte besonders stabil sein sollen, da der-

Die Betrachtung der Kurve Fig. 4 (Abschnitt II C) lehrt, dass Hardy in der Tat recht hat, wenn er sagt, dass die Stabilität des Hydrosols mit Annäherung an den isoelektrischen Punkt abnimmt, dass aber andererseits Powis nicht mit Unrecht betont, dass das Gebiet der schnellen Koagulation bereits vor der vollständigen Entladung der Teilchen erreicht wird. Bei kolloidem Gold hat diese Feststellung allerdings nur die Bedeutung einer kleinen Korrektur, da im Gebiet der schnellen Koagulation die Teilchen schon recht weitgehend entladen sind, man also dem isoelektrischen Punkt schon nahe steht.

Diese beiden Sätze Hardys waren, wie erwähnt, grundlegend für die meisten Theorien der Koagulation und enthalten zwei Fundamentalprobleme, die von den Autoren und Referenten, welche sich mit Koagulationstheorien befassten, nicht immer genügend auseinander gehalten wurden.

Die erste Frage könnte etwa so formuliert werden:

Warum treten die Teilchen der elektrolytempfindlichen Hydrosole zusammen, wenn sie bis zum isoelektrischen Punkt (oder unter das kritische Potential) entladen werden?

Die zweite Frage: Welche Prozesse spielen sich bei der Entladung der Teilchen ab, wie erklärt sich die Wertigkeitsregel? ist viel verwickelter und kann wohl erst dann präzise beantwortet werden, wenn wir über die Natur der Teilchenladung genauer unterrichtet sind.

Hieran schliessen sich noch einige Fragen über das Wesen, die Lage und Dicke der elektrischen Doppelschicht, schliesslich über den Gültigkeitsbereich der Wertigkeitsregel, ihre Ausnahmen u. a. m.

Speziell Probleme dieser Art sind gewöhnlich in den Vordergrund des Interesses gestellt und dabei das erste Fundamentalproblem nicht immer genügend beachtet worden.

Bezüglich der ersten Frage sind Ansichten geäussert worden, die zunächst unser Interesse beanspruchen.

---

selbe nicht auf einwandfreier experimenteller Grundlage ruht. Dagegen haben Picton und Linder schon 1905 (Journ. Chem. Soc. 87, 1934) aus Adsorptionsversuchen von kolloidem Ferrioxyd und Arsensulfid gegenüber sauren und basischen Farbstoffen geschlossen, dass die körnigen Aggregate in diesen Hydrogelen noch einige Ladung behalten, dass also die zwischen Teilchen und Flüssigkeit bestehende Potentialdifferenz nicht vollkommen aufgehoben, sondern nur soweit vermindert wird, dass Kohäsionskräfte die abstossenden Kräfte, die durch die Potentialdifferenz hervorgerufen werden, gerade zu überwinden vermögen. Dieser Gedanke ist, wie erwähnt, von Powis, der sich auf ganz anderes Versuchsmaterial stützt, näher begründet worden.



Bredig[1]) stellte 1901 die Theorie auf, dass es sich bei der Koagulation um eine „kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung“ handle, welche um so schneller verläuft, je grösser die Verminderung der Potentialdifferenz gegen das Medium ist. Wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers im isoelektrischen Punkt ein Maximum aufweist, so sollen auch die Kolloidteilchen ein Maximum der Oberflächenspannung gegen das Wasser besitzen, und darauf beruhe die schnelle Koagulation.

Es soll also eine stets bestehende Oberflächenspannung zwischen Teilchen und umgebendem Medium geradeso wie beim Lippmann-Phänomen im isoelektrischen Punkt ein Maximum haben, und die Teilchen zusammenführen.

Wenn die Analogie mit dem Lippmann-Phänomen soweit zutreffend wäre, so müsste die Oberflächenspannung in allen Fällen also auch bei normal geladenen Kolloidteilchen Koagulation bedingen, nur etwas langsamer. Dies widerspricht der Tatsache, dass kolloide Lösungen unter Umständen jahrelang unverändert bleiben, aber sofort koagulieren, wenn man Elektrolyte hinzufügt[2]). Auch ist nicht recht ersichtlich, wie die Oberflächenspannung der Kolloidteilchen gegen Wasser zwei Teilchen zusammenführen soll, die gar nicht in einer Oberfläche liegen, sondern getrennt voneinander in ihr schweben[3]). Nimmt man aber an, dass die Oberflächenspannung im Moment der durch die Brownsche Bewegung herbeigeführten Berührung zweier Teilchen zur Geltung kommt, so würde nur dann eine wirksame Verkleinerung der Oberfläche herbeigeführt werden können, wenn die beiden Teilchen gleich Tröpfchen einer vollkommenen Flüssigkeit miteinander verschmelzen würden[4]). Dass dies nicht der Fall ist, dass die Teilchen sich vielmehr flockenartig zusammenlagern, habe ich bei kolloidem Gold an anderer

---

[1]) Anorganische Fermente, S. 15, Leipzig 1901.

[2]) Vgl. auch Freundlichs Bemerkungen in der Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 141, 142 (1903); ferner Ellis, ibid. 80, 597 (1912).

[3]) Man kann unter Aufrechterhaltung der Oberflächenspannung als wirksame Ursache ein solches Aneinanderschieben — auch fester Teilchen — ohne Verschmelzung, wie v. Smoluchowski in Graetz, Handb. d. Elektr. und Magnet. München 1914, Bd. II, S. 421, bemerkt, durch bestimmte Annahmen über die Kapillarkräfte erklären; dann erscheint es aber einfacher, diese Kräfte als Ursache der Teilchenvereinigung anzusehen, als die Oberflächenspannung, deren Begriff hypothesenfrei durch den Ausdruck $\frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Fläche}}$ gegeben ist.

[4]) Bei Tröpfchen, die einander berühren, ohne zusammenzufliessen, kommt die Oberflächenspannung im Sinne der eben gegebenen Definition gar nicht zur Geltung (vgl. die vorhergehende Anm.).

Stelle[1]) aus optischen Gründen gefolgert. Powis ist bei Emulsionen zu demselben Resultat gekommen[2]). Auch aus anderen Erscheinungen kann man schliessen, dass eine derartige Verkleinerung der Gesamtoberfläche bei der Koagulation in der Regel nicht eintritt. — Diese Dinge waren allerdings zur Zeit der Aufstellung der Bredigschen Theorie noch nicht bekannt.

Billitzer nahm an, dass die fällenden Ionen als Koagulationszentren wirken, indem ein Ion zahlreiche Teilchen entladet und so sammelnd auf die Primärteilchen einwirkt. Diese Annahme steht aber in Widerspruch mit der Elektronentheorie, nach welcher ein Teilchen keine kleinere Ladung aufweisen kann als ein einwertiges Ion, und mit den Tatsachen, da die Ladung der Ultramikronen in der Regel viel grösser ist als die der Elektrolytionen, was schon aus der Möglichkeit hervorgeht, sie allmählich zu entladen. (Versuche von Burton, The Svedberg, A. Galecki u. a.)

Freundlich hat in früheren Arbeiten angenommen, dass Asymmetrien der elektrischen Ladung die Teilchen — während des Elektrolytzusatzes — zusammenführen; auch diese Auffassung hat sich nicht bewährt[3]), und Freundlich hat sie selbst zum Teil verlassen[4]).

Es bleibt, wenn man von unbegründeten Hypothesen (z. B. über Oberflächenspannung zwischen Wasserhüllen und dem umgebenden Wasser u. dgl.) absehen will, noch die einfache Annahme, die schon früher öfter ausgesprochen wurde[5]), aber in der Regel wenig Beachtung gefunden hat, dass zwischen den entladenen Teilchen Anziehungskräfte bestehen, die die Teilchenvereinigung herbeiführen. In vorliegender Arbeit hat diese Auffassung auf Basis der Theorie von v. Smoluchowski eine eingehende Begründung erhalten.

Wir können damit also den Satz aussprechen, dass die Koagulation elektrolytempfindlicher Hydrosole auf Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zurückgeführt werden kann, deren Wirkung bei genügender elektrischer Teilchenladung durch diese kompensiert wird. Der Elektrolytzusatz vermindert oder neutralisiert die Ladung, und dann tritt die Attraktion in Wirkung.

---

[1]) Kolloidchemie S. 107, Leipzig 1912.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 194 unten (1915).

[3]) Vgl. Powis, ibid. S. 207, v. Smoluchowski, ibid. **92**, 133 (1917).

[4]) Freundlich u. Ishizaka, ibid. **83**, 125 und Kolloid-Zeitschr. **12**, 235 (1913). Freundlich u. Schlucht, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 658 (1913).

[5]) Vgl. z. B. Barus u. Schneider, ibid. **8**, 289 (1891); Picton u. Linder, loc. cit. III G, Anm. 7. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 178; Kolloidchemie S. 92, Leipzig 1912.

Die zweite Frage: Welche Vorgänge spielen sich bei der elektrischen Entladung ab, kann, wie erwähnt, wohl erst dann präzise beantwortet werden, wenn man über die Ursachen der Teilchenladung vollkommen orientiert ist.

Da zwei Körper, die sich berühren, aber fast immer Kontaktpotentiale annehmen, andererseits in wässeriger Lösung Ionen vorhanden sind, so werden mannigfache Ursachen zu berücksichtigen sein.

Bei Berührung von Isolatoren tritt, wie Coehn gezeigt hat, Ladung nach Massgabe der Dielektrizitätskonstante ein, und man wird hier wohl Elektronenladung annehmen. Auch bei kolloiden Lösungen, z. B. von Metallen, können sie eine Rolle spielen. So laden sich die meisten Substanzen in reinem Wasser negativ in Übereinstimmung mit der sehr hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers. Bei dem enormen Einfluss der Elektrolyte auf diese Teilchenladung, sogar auf das Vorzeichen derselben wird man aber den Flüssigkeitsionen einen wesentlichen Einfluss zuschreiben müssen. In der Tat nehmen die meisten Forscher Ionenwirkungen an, Aufnahme oder Abgabe von Ionen, Ionenabsorption oder Ionisierung der Oberflächenmoleküle.

Alle diese Faktoren können sich an der Teilchenladung beteiligen, und es ist schwer, zwischen ihnen zu entscheiden. So wird die Teilchenladung, welche Schwefel in Benzol oder Terpentinöl annimmt, sicher eine andere Ursache haben als die von Proteïnteilchen, die sich in schwach alkalischer oder neutraler Lösung negativ, in schwach saurer aber positiv aufladen; oder von kolloidem Platin in Wasserstoff oder Sauerstoff enthaltendem Wasser, worin sich die Platinteilchen nach Billitzer wie Elektroden verhalten.

Die Art der aufladenden Ionen muss aber von wesentlichem Einfluss sein auf die Reaktionen des betreffenden Kolloids, also auch auf die Schwellenwerte bei der langsamen Elektrolytkoagulation. Kolloide, wie die reinen Metallhydrosole, einige kolloide Sulfide und Salze zeigen allerdings noch ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten, indem hier die Wertigkeitsregel gilt, und Freundlich hat gezeigt, dass bei ihrer Fällung Ionenadsorption massgebend ist, indem die stärker adsorbierbaren Ionen auch in kleineren Konzentrationen fällen als die weniger adsorbierbaren.

Bei kolloidem Eisenoxyd dagegen hat Duclaux dargetan, und bei der kolloiden Zinnsäure konnte Heinz[1]) nachweisen, dass die Wertigkeitsregel nicht gilt, und in letzterem Falle, dass auch die Adsorbier-

[1]) E. Heinz, Inaug.-Diss. Göttingen 1914.



barkeit der Ionen nicht massgebend ist, dass vielmehr chemische Einflüsse für die Fällungswerte bestimmend sind, derart, dass bei der kolloiden Zinnsäure äquivalente Mengen derjenigen Kationen zur Koagulation eben ausreichen, die mit den Stannationen unlösliche Salze bilden, ganz unabhängig von der Wertigkeit der betreffenden Ionen und übereinstimmend mit des Verfassers Theorie der Peptisation[1]).

Von Ionen, die lösliche Stannate bilden, ist viel mehr erforderlich als von ersteren. Hier kann Ionenabsorption oder auch Zurückdrängung der Dissoziation des adsorbierten, die Ladung bedingenden Ions die Entladung herbeiführen.

Überblickt man noch das individuelle Verhalten der kolloiden Oxyde und der organischen Kolloide, so wird leicht verständlich, dass die chemische Seite des Problems nicht vernachlässigt werden darf, wenn man einen Einblick in die Vorgänge, welche der Entladung der Kolloidteilchen zugrunde liegen, erhalten will, und die künftige Kolloidchemie wird festzustellen haben, welche Ionen bei der Aufladung der Kolloidteilchen in den einzelnen Fällen in Betracht kommen: denn sie sind zweifellos mitbestimmend für deren Reaktionen, wenn nicht sogar ausschlaggebend.

Sieht man aber von den Detailfragen, die mehr chemisches Interesse besitzen, ab, so ist die Antwort auf die vorliegende zweite Frage verhältnismässig einfach. Schon in den Versuchen von Picton und Linder, die inzwischen vielfach bestätigt worden sind, liegt ein Teil der Antwort: bei der Elektrolytkoagulation werden von den Ultramikronen Ionen aufgenommen, die die Teilchenladung soweit erniedrigen, dass Zusammentritt der Primär- zu Sekundärteilchen auf Grund der zwischen ihnen bestehenden Anziehungskräfte erfolgen kann. Die fällenden Ionen bleiben bei den Ultramikronen und gehen in den Niederschlag.

Die Ionenaufnahme bei der Koagulation kann verschiedene Ursachen haben: Ionenadsorption, Verschiedenheit der Teilungskoeffizienten zwischen zwei verschiedenen Phasen, Bildung einer unlöslichen Verbindung mit den die Ladung bewirkenden Ionen, Zurückdrängung der Ionisation von Oberflächenmolekülen.

Da auch mehrere dieser Vorgänge nebeneinander sich abspielen können, so wird eine korrekte Beantwortung der Frage ungemein erschwert, und, da bei der Koagulation verschiedener Kolloide mit verschiedenen Koagulationsmitteln einmal der eine, ein anderes Mal der andere Prozess vorherrschen kann, so ergibt sich, dass eine allgemeine

[1]) Kolloidchemie, S. 79.



Theorie der Koagulation nicht möglich ist, sobald man auf derartige spezialisierte Fragen eingeht, die sich nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden lassen.

Fasst man diese Probleme jedoch als Gegenstand der speziellen, und nicht der allgemeinen Kolloidchemie auf, so wird ihre Bearbeitung in Zukunft zweifellos reiche Früchte tragen, und man darf von Untersuchungen dieser Art eine wertvolle Bereicherung nicht nur der Chemie, sondern auch der Industrie der Kolloide erwarten. Der allgemeine Teil des Problems wird aber durch diese Auffassung wesentlich vereinfacht.

Zusammenfassung.

1. In der Einleitung wird die Frage erörtert, ob es möglich ist, aus der Koagulationsgeschwindigkeit auf etwa vorhandene Anziehungskräfte zwischen den entladenen Kolloidteilchen schliessen zu können.

2. Versuche, bei welchen die Farbänderungen der Goldhydrosole als Indikator für die bis zu einem gewissen bestimmten Grade vorgeschrittene Koagulation verwendet wurde, ergaben, dass jede reine kolloide Goldlösung bestimmter Beschaffenheit und Konzentration ein bestimmtes Minimum der Koagulationszeit ($t_{(VR)}$) besitzt, unabhängig von der Natur und in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration der fällenden Elektrolyte. (Näheres II, C.)

3. Das Gebiet der schnellen Koagulation wird schon erreicht, ehe die Teilchen vollständig entladen sind, immerhin tragen sie dann nur mehr kleine elektrische Ladungen. Die Beziehungen zu den Ergebnissen von Hardy und Powis werden im Abschnitt II, C eingehend auseinandergesetzt.

4. Die Koagulationszeit $t_{(VR)}$ ist annähernd umgekehrt proportional der Goldkonzentration (II, D).

5. Es wurde eine Methode zur ultramikroskopischen Verfolgung des Koagulationsverlaufs gegeben (III, A) und die Abnahme der Zahl der Primärteilchen mit der Zeit (neben den sich bildenden heller leuchtenden Sekundärteilchen) festgestellt (III, B).

6. Die Berechnung des Radius der Attraktionssphäre R nach einer von v. Smoluchowski gegebenen Formel aus der Abnahme der Primärteilchenzahl führte bei Serie E und F zu einem Verhältnis $\frac{R}{\text{Teilchenradius}}$, das zwischen 2 und 3 lag, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die Westgren und Reitstötter aus der Abnahme der Gesamtteilchenzahl an anderen Hydrosolen nach einer anderen, gleichfalls von v. Smoluchowski gegebenen Formel berechnet hatten.



Es darf demnach als erwiesen gelten, dass die entladenen Teilchen, welche sich bis zu einer gewissen Distanz R nähern, aber sich noch nicht unmittelbar berühren, bereits zur Vereinigung kommen, oder anders ausgedrückt, auf kleine Entfernung sich gegenseitig anziehen (III, C).

7. Die Beziehung zu anderen Tatsachen der Kolloidchemie werden in den Abschnitten III, D, III, E und F besprochen, die zu den bisherigen Theorien der Koagulation in III, G, woselbst auch die Problemstellung eingehend erörtert wurde.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.
Im Oktober 1916.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht. hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; E. H. Büchner, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1918 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr dreitausend Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.

E. H. Büchner, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1917.



Über die beim Mischen zweier chemisch nicht aufeinander wirkenden Gase eintretende relative Volumänderung und ihre Messung mittels der Lichtbrechung.

Von

Paul Fuchs.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 3. 17.)

Aus Untersuchungen von Ramsay und Travers[1]), Cunaeus[2]), Valentiner und Zimmer[3]) geht hervor, dass die für Mischungen chemisch gegeneinander indifferenter Gase nach der Mischungsregel von Biot und Arago berechneten Lichtbrechungen im allgemeinen nicht mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

Diese Unterschiede können in genügender Weise durch die Volumänderung erklärt werden, welche beim Mischen der Gase eintritt und von van der Waals[4]) in seiner „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht", rechnerisch behandelt worden ist. Denn erstens findet v. d. Waals bei einer Prüfung seiner Theorie an den leider erst wenigen Beobachtungen verschiedener Autoren über die Kompressibilität von Gasmischungen, dass, obgleich mitunter geringe Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung bestehen, diese um so kleiner werden, je genauer die zur Prüfung herangezogenen Messungen sind, so dass die Theorie zum mindesten als eine erhebliche Annäherung an die Wirklichkeit gelten darf. Andererseits findet Cunaeus eine Folgerung, die sich aus der Theorie von v. d. Waals ableiten lässt, bei dem von ihm auf seine Lichtbrechung untersuchten Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **62**, 225 (1897) u. Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 100 (1898).

[2]) Dissertation Amsterdam, 1900 u. Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 232 (1902).

[3]) Verh. d. d. Physik. Ges. XV **24**, 1301—1316.

[4]) „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. Teil: Binäre Gemische.

innerhalb der Fehlergrenzen seiner Methode bestätigt. Da man nun nach den bisher bekannten Tatsachen ohne Bedenken annehmen kann, dass die Lichtbrechung der Gase eine Eigenschaft der Moleküle selbst und von der Dichte unabhängig ist, so geht aus den erwähnten Befunden hervor, dass die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Lichtbrechung von Gasgemischen wirklich auf die erwähnte Ursache zurückzuführen sind. Der Inhalt des hier in Betracht kommenden Teiles der v. d. Waalsschen „Molekulartheorie usw." ist kurz der, dass die Regel von Amagat[1]) nur als Annäherungsregel zu betrachten ist, dass also das Totalvolumen v beim Mischen zweier Gase unter konstantem Druck und konstanter Temperatur nicht erhalten bleibt, sondern sich um den Betrag Δv ändert. Nach dem Vorigen ist es nun möglich, aus Messungen der Lichtbrechung zur Kenntnis dieser beim Mischen eintretenden Volumänderung zu gelangen.

Untersuchungen über Δv selbst oder dazu in Beziehung stehende Grössen sind bisher nur in geringer Zahl ausgeführt worden, einerseits nämlich die bereits erwähnten optischen Messungen von Ramsay und Travers, Cunaeus, Valentiner und Zimmer, bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, andererseits Arbeiten von Kuenen[2]), Verschaffelt[3]), Quint[4]) über die Kompressibilität von Gemischen. Abgesehen davon, dass die Messungen der ersten Gruppe, soweit sie an denselben Objekten unternommen worden, nicht ganz in ihren Resultaten übereinstimmen, liefern sie nur vereinzelte Zahlen, aus welchen lediglich das Vorhandensein von Δv hervorgeht, nicht aber irgend etwas Näheres über seine Abhängigkeit von der Natur des Gemisches. Um allgemeinere Gesichtspunkte dieser Art zu gewinnen, wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Marc die hier mitgeteilte eingehendere Untersuchung vorgenommen. Die Absicht der vorliegenden Arbeit war im besonderen, die Grösse Δv bei gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes für eine Reihe von Gasgemischen aus zwei Komponenten zu messen und zunächst etwaige Gesetzmässigkeiten in ihrer Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten festzustellen. Hierzu war es nötig, einerseits

[1]) Compt. rend. 11. juillet 1898: „Dans l'air, l'azote et l'oxygène paraissent se comprimer séparément comme s'ils étaient seuls non à la pression qu'ils ont dans le mélange, mais à celle du mélange même; ce fait se vérifie même avec assez d'exactitude".

[2]) Dissertation Leyden, 1892.

[3]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam 1899.

[4]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1899. Dissertation, Amsterdam 1900.

Mischungen aus einander ähnlichen, andererseits aus einander unähnlichen Gasen zu berücksichtigen. Es wurden die sechs zweikomponentigen Gemische gewählt, die sich aus den Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Stickoxydul herstellen lassen. Ferner war beabsichtigt, jede Mischung über den ganzen Mischungsbereich zu untersuchen und die Abhängigkeit der Volumänderung Δv vom Mischungsverhältnis festzustellen. Es ergab dies die Möglichkeit, einige Folgerungen aus der Theorie von v. d. Waals über binäre Gasgemische zu prüfen.

Prinzip der Messmethode.

Die Messungen wurden mit einem Haber-Löweschen Gasinterferometer ausgeführt, das die Firma Carl Zeiss, Jena, in sehr entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es sei mir gestattet, der Firma auch an dieser Stelle meinen Dank dafür auszusprechen. Auf die nähere Beschreibung des Instrumentes darf hier wohl verzichtet werden, da diese anderweitig bereits öfters und ausführlich gegeben worden ist. Es sei vor allem verwiesen auf die Originalbeschreibungen von Löwe[1]), ferner auf die in einigen mit dem Instrumente bereits ausgeführten Arbeiten enthaltenen Beschreibungen[2]). Das Prinzip des Apparates ist kurz dies, dass der Gangunterschied zwischen den Füllungen der beiden Gaskammern durch einen nach Art des Jaminschen gebildeten Kompensator rückgängig gemacht und der Betrag dieses Gangunterschiedes an einer Skala in willkürlichen „Trommelteilen“ abgelesen werden kann. Die Ablesungen sind (mit einer gewissen im Bau des Interferometers begründeten und später zu erörternden Einschränkung) den eingeführten Gangunterschieden proportional, und bei ihrer Benutzung als Mass für die brechenden Kräfte ermöglicht sich eine wesentliche Vereinfachung der Messmethode. Man kann nämlich die Bestimmung der Lichtbrechung mittels eines Interferometers (im wesentlichen) auf zwei verschiedene Arten ausführen. Entweder durch Vergleichung der Drucke, unter denen ein Gas mit bekanntem Brechungsexponenten und das zu untersuchende stehen müssen, damit ihre Lichtbrechungen gleich sind, oder, ganz allgemein gesprochen, dadurch, dass man den durch eine bestimmte Menge des zu

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 2. Bd., Heft 30 (1910); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1910, Heft 11; Physik. Zeitschr. 11, 23 (1910); Ann. d. Hydrographie Heft 6, S. 303 (1912); Prospekt „Mess 245“ von C. Zeiss, Jena.

[2]) Valentiner u. Zimmer, a. a. O., A. v. Dechend, Dissertation Heidelberg 1913; [L. Stuckert, Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 16, Nr. 2 (1910)]; R. L. v. Klemperer, Chemiker-Zeitung 62, 557 (1911).

untersuchenden Gases entstehenden Gangunterschied misst. Dies kann z. B. so geschehen, dass man die Interferenzstreifen zählt, die am Gesichtsfeld vorüberwandern, wenn beide Kammern zunächst mit dem gleichen Medium von bekannter Brechung gefüllt sind und dieses darauf in der einen allmählich durch das zu untersuchende Gas ersetzt wird. Auf die möglichen Variationen der Methoden braucht hier nicht eingegangen zu werden. Bei beiden Methoden hängt die Genauigkeit der Messung wesentlich von der Vollständigkeit des Temperaturgleichgewichtes der in den Kammern befindlichen Gase, sowohl gegeneinander als auch in ihrem Innern ab. Die Erzielung der Temperaturgleichheit ist aber bei der Länge der Gaskammern von 1 m beim Haber-Löweschen Interferometer bereits nur unter erheblichen Schwierigkeiten mit einer der optischen Vollkommenheit des Instrumentes entsprechenden Genauigkeit zu erreichen. Die erste Methode ist auch etwas ungenau, wenn man genötigt ist, kleine Drucke anzuwenden. Die zweite ist apparativ wenig einfach, ferner wird das Zählen der Streifen bei grösserer Streifenzahl ziemlich mühsam. Drückt man hingegen die Lichtbrechung in Trommelteilen des Interferometers aus, so wird die Messung bequemer und lässt sich zugleich so gestalten, dass sowohl die Messung des Druckes der Gase in den Gaskammern als auch die Notwendigkeit einer so hohen Genauigkeit des Temperaturgleichgewichtes vermieden werden kann.

Demgemäss wurden die Messungen erstens nicht gegen ein Vergleichsgas, sondern gegen das Vakuum ausgeführt. Hieraus ergibt sich zugleich eine höhere Empfindlichkeit der Methode.

Angenommen nun, man führte in die eine der evakuierten Kammern irgendeine abgemessene Menge einer Gasmischung ein, so sei zur Kompensation des hierdurch entstehenden Gangunterschiedes eine Drehung des Kompensators um n Trommelteile nötig. Bei bekanntem Mischungsverhältnis kann man die absoluten Mengen der Komponenten berechnen und von jeder von ihnen einzeln ebenso die Lichtbrechung[1]) bestimmen. Aus dem Vergleich der Summe der beiden jetzt gefundenen Werte mit dem bei der Mischung gefundenen wird sich eine eventuelle Volumänderung beim Mischen feststellen lassen. Bei den drei Messungen ist nun aber keine allzu genaue Konstanz der

[1]) Das Wort „Lichtbrechung" soll hier wie auch später nicht die Bedeutung von „Brechungsexponent" haben. Es ist lediglich einer einfacheren Ausdrucksweise wegen gewählt worden und bedeutet: eingeführter Gangunterschied, ausgedrückt in Trommelteilen des Interferometers.



Temperatur längs der Kammern nötig. Denn die zur Messung gelangenden Mengen der Gase sind vorher genau abgemessene, und es ist nur erforderlich, dass der Raum, in den sie übergeführt werden, von bestimmter unveränderlicher Grösse ist. Da er bei der hier benutzten Versuchsanordnung völlig aus Glasrohren gebildet wurde, so waren geringe Temperaturschwankungen ohne Einfluss. Der Temperaturkoeffizient der Lichtbrechung der Gase ist so klein, dass er auch bei dem sehr empfindlichen Haber-Löweschen Interferometer, selbst wenn man mit Gasen von Atmosphärendruck arbeitet, an der Grenze der Bestimmbarkeit liegt[1]). Nun darf man aber mit Rücksicht auf den begrenzten Umfang der Skala des Interferometers eine gewisse Maximalmenge des einzuführenden Gases nicht überschreiten. Infolgedessen betrug der Druck des Gases in der Kammer, wenn sie mit der höchstzulässigen Menge (etwa 15 ccm) gefüllt war, nur etwa $^1/_{10}$ Atm., und hieraus ergibt sich, dass ein Temperaturgang der Lichtbrechung bei kleinen Temperaturschwankungen überhaupt nicht nachweisbar sein wird. Die evakuierte Kammer unterlag praktisch gar keiner Beeinflussung durch geringe Temperaturschwankungen und somit ist die Methode unempfindlich dagegen.

Um nun die additive Lichtbrechung der Mischungen über den ganzen Mischungsbereich zu finden, wurde so verfahren, dass nacheinander verschiedene bekannte Mengen der reinen, zur Mischung verwendeten Gase in die jedesmal evakuierte Kammer eingeführt und die entsprechenden Angaben des Interferometers abgelesen wurden. Aus den zusammengehörigen Werten ergaben sich dann zwei Kurven für die reinen Gase. Zeichnete man diese so auf, dass die Konzentrationen des einen denen des anderen entgegengerichtet waren, so konnte man die additive Lichtbrechung jeder beliebigen Mischung aus diesen beiden Komponenten durch einfaches Summieren der betreffenden brechenden Kräfte der Komponenten erhalten. Die Mengen der Gase wurden in genau bestimmten Volumina abgemessen, die Mengen der gemessenen Mischungen mussten dann so bemessen sein, dass die Werte der absoluten Mengen ihrer Komponenten innerhalb derjenigen der vorher gesondert zur Messung gelangten reinen Gase lagen.

Apparatur und spezielle Ausführung der Messungen.

Die Absicht, gegen das Vakuum zu messen, machte es zunächst notwendig, die Kammern des Interferometers mit den übrigen, aus Glas bestehenden Teilen der Apparatur vakuumdicht zu verbinden. Üblicher-

[1]) Vgl. v. Dechend, a. a. O.

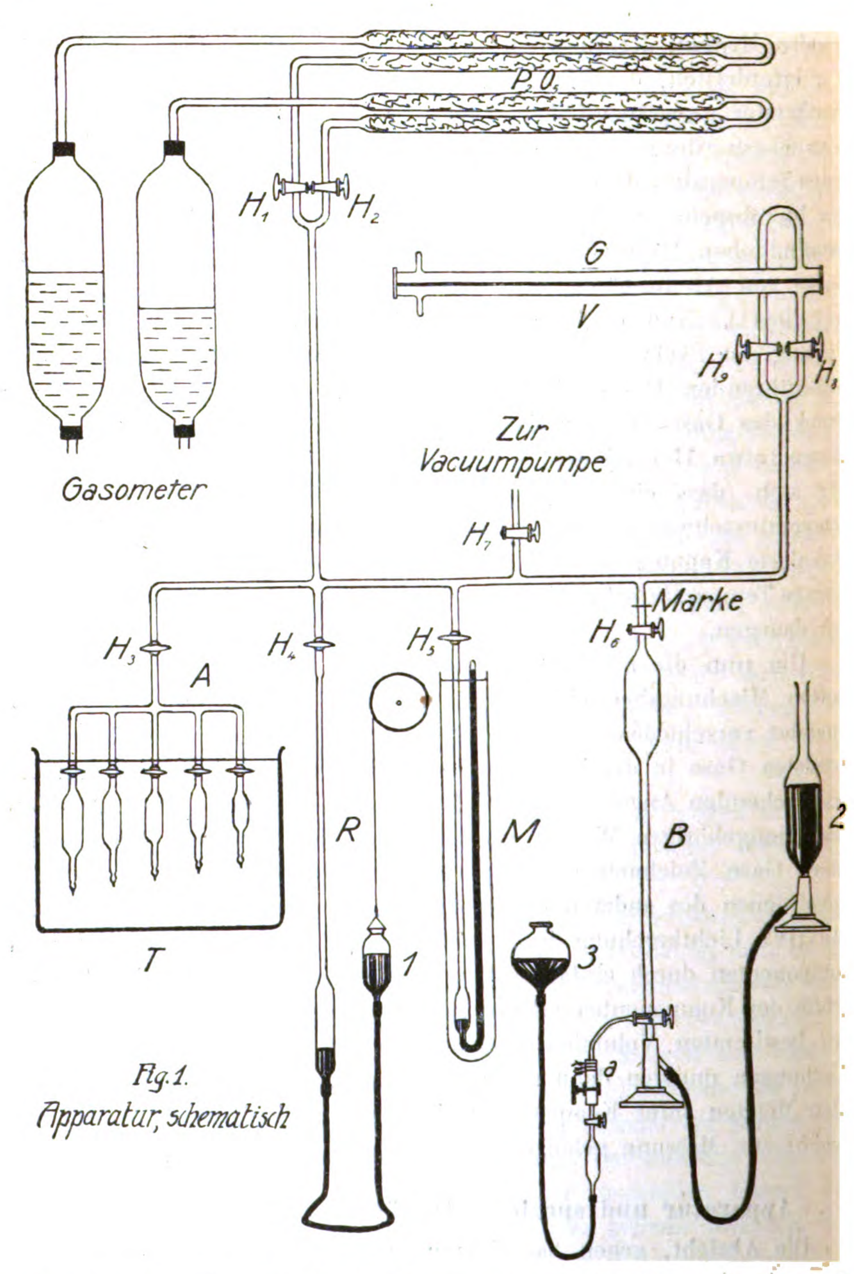
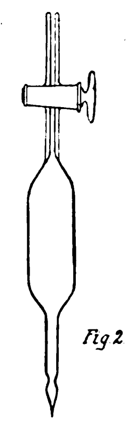


Fig. 1.
Apparatur, schematisch

weise werden nun die Gasinterferometer von der Firma C. Zeiss mit Kammern aus Messing geliefert. Da aber eine sichere vakuumdichte Verbindung von Metall mit Glas nur schwierig herzustellen ist, so

wurden besondere Kammern aus gewöhnlichem, leichtschmelzbarem Glase angefertigt, die ohne weiteres durch Verblasen mit der übrigen Apparatur verbunden werden konnten. Sie bestanden aus genau 1 m langen Glasrohren von etwa 1·2 cm innerem Durchmesser und mit einem seitlichen Ansatz an jedem Ende. An beiden Enden waren sie senkrecht zur Achse abgeschliffen und mit aufgekitteten planparallelen Glasplatten verschlossen. Zur Prüfung auf ihr Dichthalten wurden beide hochevakuiert und dann gegeneinander abgeschlossen, worauf die Stellung des Kompensators abgelesen wurde. Das Vakuum hielt sich ausgezeichnet. Die Einstellung des Kompensators blieb völlig ungeändert, als nach einiger Zeit die eine oder die andere Kammer mit anderen, ebenfalls evakuierten Teilen der Apparatur in Verbindung gesetzt wurde. Auch nach 6 Tagen war noch kein Eindringen von Luft festzustellen. Der eine der seitlichen Ansätze jeder Kammer erhielt einen Glashahn, wodurch die Kammern mit der übrigen Apparatur verbunden oder von ihr abgeschlossen werden konnten (s. Fig. 1), die anderen beiden Ansätze wurden zugeschmolzen.

Zur Aufnahme der Kurven für die Lichtbrechung der reinen Gase wurden Kölbchen aus Glas angefertigt von ungefähr 1·5, 3·0, 4·5, 6, 7.5 usw. bis 15 ccm Inhalt und der nebenstehend gezeichneten Gestalt (Fig. 2). Die Kapillaransätze des Hahnes hatten etwa 1·5 mm Weite, das Rohr auf der anderen Seite war 4—5 cm lang und etwa 4 mm weit und lief in der angedeuteten Weise in eine sehr feine, geschlossene Spitze aus. Die Kölbchen dienten zur Herstellung verschieden grosser genau definierter Gasmengen. Sie wurden alle zusammen an ein Rohrsystem *A* (Fig. 1) angeblasen, welches mit der Vakuumpumpe und einem Gasreservoir in Verbindung stand. So konnten die Kölbchen alle auf einmal unter vollkommen gleichen Bedingungen mit Gas gefüllt werden. Der Druck wurde mit einem Manometer *M* hergestellt, welches, um Temperatureinflüsse auf die Einstellung auszuschliessen, von einem etwa 5 cm weiten, unten geschlossen und mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllten Rohr umgeben war. Ausserdem befanden sich ein Rührer und ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer mit in dem Rohr. Zur Erzielung bestimmter Temperatur kamen die Kölbchen in einen Thermostaten *T*.


Fig 2.

Die Kölbchen tauchten bis über die Hähne in das Wasser ein. Die Temperatur des Wassers wurde mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Thermometer gemessen, an dem die Hundertstel noch leicht geschätzt werden konnten. Die Ablesung geschah mit der Lupe. Die Temperatur war

während der Zeit, welche die Kölbchen im Bade verblieben, auf mindestens $^1/_{50}{}^0$ konstant. Zur Füllung wurden die Kölbchen, nachdem die Hähne H_3 bis H_5 und H_7 geöffnet, H_1, H_2, H_6, H_8 und H_9 geschlossen waren, samt dem anschliessenden Rohrsystem mittels einer Beutellpumpe, die mit dem Apparat durch Verblasen verbunden war, hochevakuiert. Darauf wurde H_7 geschlossen und das Gas aus dem Gasometer in den evakuierten Raum übergeführt, bis das Quecksilber im Manometer M ein wenig über einer bei 716 mm liegenden Marke stand. Nachdem die Kölbchen ungefähr eine halbe Stunde im Thermostaten verblieben waren, konnte der Ausgleich der Temperatur mit Sicherheit als vollendet angesehen werden, so dass nunmehr die genaue Einstellung des Quecksilbers auf die Marke erfolgen konnte[1]). Sie wurde mittels der in Fig. 1 mit R bezeichneten Vorrichtung ausgeführt. Durch den Hahn H_7 stand mit Manometer und den Kölbchen ein etwa 3 mm weites, unten in eine Erweiterung von 7 mm Durchmesser übergehendes Rohr in Verbindung. Hieran war durch einen Gummischlauch ein Behälter 1 für Quecksilber geschlossen. Die Länge des Rohres betrug im ganzen 80 cm. Mit steigender Verdünnung der Luft im Rohrsystem stieg das Quecksilber in dem Regulatorrohr, bis die Quecksilbersäule zwischen unterem und oberem Niveau Atmosphärendruck ausübte, und wenn das untere Niveau oberhalb der Verbindungsstelle des Regulatorrohres mit dem Gummischlauch gebracht wurde, so herrschte an der Verbindungsstelle ein Druck von mehr als 1 Atm., so dass ein Eindringen von Luft hier ausgeschlossen war. Bei der Füllung der Kölbchen sank das Quecksilber bis in den weiten Teil des Regulatorrohres, wo mit Hilfe des Behälters 1 eine genügende Volumänderung der eingeschlossenen Gasmenge zur Erzielung des gewünschten Druckes vorgenommen werden konnte. Die genaue Einstellung des Quecksilbers auf die Marke erfolgte so, dass es zunächst ein wenig unter die Marke gebracht und nun, unter stetem Anklopfen, von unten her mit Benutzung der Lupe genau eingestellt wurde. Hierauf wurde eine Weile gewartet, damit sich etwaige, wegen der Länge der Rohrleitung noch vorhandene Druckdifferenzen ausgleichen konnten, wiederum geklopft und, wenn sich keine Änderung des Hg-Standes ergeben hatte, die Einstellung als beendet angesehen. Es wurde besonders darauf geachtet, dass die Einstellung immer in der gleichen, eben beschriebenen Weise erfolgte. Nach der Füllung wurden zunächst sämtliche Kölbchen zugleich durch den Hahn H_3 vom übrigen System, und darauf durch die Einzelhähne voneinander abgeschlossen. Es handelte

[1]) Bei den verschiedenen Messungsreihen wurden nicht genau dieselben, aber nur wenig voneinander verschiedene Marken zur Einstellung benutzt.

sich nun darum, die Gasmengen (bestehend aus der Hauptmasse im Kölbchen selbst und aus dem Inhalt der Hahnbohrung) in die Interferometerkammer überzuführen.

Die Kölbchen wurden zunächst samt dem Rohrsystem A unterhalb des Hahnes H_8 vom übrigen System getrennt und darauf einzeln abgeschnitten. Die scharfen Schnittkanten wurden in der Flamme eines Handgebläses abgerundet. Die Überführung jeder Gasmenge erfolgte zunächst in die Bürette B (Fig. 1) und von da in die Interferometerkammer. Die Bürette hatte an ihrem oberen Ende eine Erweiterung von ungefähr 200 ccm Inhalt, oben einen gewöhnlichen Hahn H_6 und unten einen Hahn mit doppelter Bohrung, einer quer, der anderen längs durch den Hahnkörper, durch die eine Verbindung mit den Niveaugefässen 2 und 3 (vgl. Fig. 1) ermöglicht wurde. Die Längsbohrung setzte sich in ein etwa 8 cm langes Kapillarrohr fort, an welches ein 15 cm langes Stück Druckschlauch gut angeschlossen war. Dieses konnte durch eine starke Schraubklemme zusammengepresst werden. Zur Überführung des Gases in die Bürette wurde diese zunächst durch wiederholtes Heben und Senken des Niveaugefässes 2 von Luft gänzlich befreit. Hierauf wurde das Niveau des Quecksilbers in der Bürette etwas unterhalb der Erweiterung eingestellt, die Verbindung des Druckschlauches mit dem Behälter 2 hergestellt und bei geöffneter Schraubklemme durch langsames Heben desselben die Luft aus der Längsbohrung nebst anschliessender Kapillare und dem Druckschlauch a verdrängt. Danach wurde die Schraubklemme geschlossen. Desgleichen wurde die Luft aus dem oberhalb des Hahnes befindlichen Stück der Kapillare des Kölbchens, dessen Inhalt man überführen wollte, verdrängt, indem die Kapillare mit Quecksilber gefüllt wurde. Diese wurde in das mit Quecksilber gefüllte freie Ende des Druckschlauches gesteckt und mit einer Drahtligatur befestigt. Dann wurde der untere Hahn der Bürette um 180° gedreht, so dass das Kölbchen sich nunmehr in der in Fig. 1 gezeichneten Lage befand. Die Länge der Quecksilbersäule von der Verbindungsstelle a zwischen Hahnkapillare und Druckschlauch bis zum Niveau in der Bürette wurde jedesmal so bemessen, dass ein Eindringen von Luft nicht möglich war. Die feine Spitze am anderen Ende des Kölbchens wurde nun mit dem Glasmesser leicht angeritzt und darauf in einen Gummischlauch gesteckt, der zuvor aus dem Behälter 3 vollkommen mit Quecksilber gefüllt und dann kurz vor seinem Ende mit einer Schraubklemme verschlossen worden war. Auch hier wurde der Anschluss durch eine Drahtligatur gesichert. Nun wurde die untere Schraubklemme geöffnet und die Spitze des Kölbchens durch geringen Druck abgebrochen, worauf das Queck-

silber in das Kölbchen drang und das Gas darin zusammendrückte. War der Druck auf die nötige Grösse gestiegen, was man nach einigen Versuchen am Volumen des Gases beurteilen konnte, so wurde auch die obere Schraubklemme und darauf der Hahn des Kölbchens so weit geöffnet, dass das Gas in regelmässigem Strome in die Bürette hinübergedrückt wurde [1]).

Da der Schlauch, welcher den Behälter 3 und das Kölbchen verband, einen inneren Überdruck auszuhalten hatte, war er gegen etwaiges Platzen durch Umwinden mit Band gesichert (dsgl. auch der Verbindungsschlauch von Bürette und Behälter 2). Die Erweiterung der Bürette am oberen Ende hatte den Zweck, dass das Gas in der Bürette einen möglichst geringen Druck ausübte und somit der zur Überführung nötige Druck möglichst klein sein konnte. Ausserdem wurden auch die Gasmischungen in der Bürette hergestellt und hierfür war im Interesse einer guten Durchmischungsmöglichkeit ein recht weites Gefäss erforderlich. War das Gas völlig in die Bürette hinübergedrückt, so wurden, nachdem der Hahn am Kölbchen nebst den beiden Schraubklemmen geschlossen, die Verbindungen des Kölbchens mit den Schläuchen gelöst und der Behälter 2 mit der Bürette verbunden worden war, die etwa im Bürettenrohr hängengebliebenen Gasteilchen durch Senken des Behälters 2 mit der Hauptmasse vereinigt. Hierauf wurde das Gas in die Interferometerkammer G gebracht. Beide Interferometerkammern waren nebst dem anschliessenden von den Hähnen H_1 bis H_9 begrenzten Raum vorher evakuiert, der Nullpunkt des Interferometers abgelesen und darauf H_8 geschlossen worden. Durch Öffnen des Bürettenhahnes H_6 und Heben des Behälters 2 wurde das Gas aus dem Bürettenraume hinausgedrängt, das Quecksilber auf eine Marke etwas oberhalb des Hahnes H_6 eingestellt und darauf der Hahn wieder geschlossen. Die andere Kammer V, vor welcher sich der Kompensator befand, blieb leer. Das Gas erfüllte also den Raum, welchen das von den Hähnen H_1 bis H_5 und H_7 und H_8 und dem Quecksilberniveau bei der Marke über H_6 begrenzte Rohrsystem zusammen mit der einen Interferometerkammer bildete. Es wurde nunmehr durch Drehen des Kompensators die Übereinstimmung des unteren Streifensystems mit dem oberen wiederhergestellt und die Stellung des Kompensators abgelesen. Schlierenbildung infolge von Strömungen

[1]) Ganz durfte der Hahn nicht geöffnet werden, weil sonst infolge der heftigen Ausdehnung des Gases das Hg in das obere Gefäss der Bürette geschleudert wurde und hierauf wegen zu starker Verminderung des Druckes im Kölbchen in dieses zurückstürzte. Dabei kam es zur Blasenbildung an der Wandung des Kölbchens und es bestand die Gefahr, dass ein Teil des Gases darin zurückblieb.



des Gases innerhalb der Interferometerkammer wurden nur ganz vereinzelt beobachtet, in fast allen Fällen hatte sich das Gas vor Beendigung der Kompensatoreinstellung beruhigt. Nach der Messung wurde der mit Gas erfüllte Raum wieder evakuiert, bis der Nullpunkt wieder erreicht war und nun die Lichtbrechung der Inhalte der übrigen Kölbchen in der gleichen Weise gemessen. Das Volumen des grössten Kölbchens (ca. 15 ccm) war so bemessen, dass, wenn es mit dem am stärksten brechenden der hier in Frage kommenden Gase (N_2O) gefüllt war, der abgelesene Wert der Lichtbrechung noch bequem innerhalb der Skala lag. Die verschiedenen Gasmengen nahmen also während der Messung alle genau den gleichen, oben näher bezeichneten Raum ein, daher mussten sich ihre brechenden Kräfte wie ihre Konzentrationen in diesem Raume, d. h. aber wie die Volumina der Kölbchen verhalten. Welchen Druck sie dabei ausübten, war gleichgültig. Die Volumina wurden durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt, wobei das Volumen, welches 200 g Quecksilber von 13° entspricht, willkürlich gleich 100 gesetzt wurde. Die Füllung der Kölbchen mit Quecksilber zum Zwecke des Auswiegens geschah in folgender Weise: Sobald angenommen werden konnte, dass das Quecksilber sowie die Kölbchen die Temperatur des Zimmers besassen, wurden die letzteren mit dem zur Spitze ausgezogenen Ende in den Schlauch des Quecksilberbehälters 3 gesteckt und bis etwas über den Hahn mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde der Hahn geschlossen, das Kölbchen umgedreht und, während es noch mit dem Behälter 3 in Verbindung stand, die kleine Quecksilbermenge aus dem freien Hahnansatz durch leichtes Aufstossen auf den Tisch entfernt. Erst hierauf wurde die Verbindung mit dem Quecksilberbehälter vorsichtig gelöst, wobei darauf zu achten war, dass kein Quecksilber aus dem Kölbchen zurückgesaugt wurde. Während dieser Behandlung wurde das Kölbchen zur Vermeidung einer Erwärmung an den freien Hahnansatz gehalten. Das Volumen wurde stets in g Quecksilber von 13° ausgedrückt. Aus den für die reinen Gase erhaltenen Kurven wurde die additive Kurve der Mischungen in der auf S. 645 erwähnten Weise erhalten.

Nun wurde die wirkliche Lichtbrechung verschiedener Mischungen der beiden einzeln untersuchten Komponenten gemessen. Zur Herstellung der Mischungen wurden Kölbchen von der gleichen Gestalt wie die beschriebenen aber von dreifachem Inhalt verwendet. Zehn dieser Kölbchen (von 4·5, 9, 13·5 bis 45 ccm) wurden unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes wie die Kölbchen für die Einzelmessungen mit der einen, 10 andere mit der anderen Komponente

gefüllt. Dann wurde z. B. das kleinste der ersten Serie und das grösste der zweiten in die Bürette *B* entleert und die Gase in dem weiten Gefäss der Bürette durch etwa 15 maliges Heben und Senken des Behälters 2 gut durchmischt. Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses wurden die zwei zusammengehörigen Kölbchen mit Wasser ausgewogen. Dieses Verfahren, das Mischungsverhältnis zu bestimmen, hat den Vorteil einer grösseren Einfachheit und Genauigkeit gegenüber dem gewöhnlich, z. B. auch von Cunaeus und Valentiner und Zimmer angewandten, nach welchem die beiden Komponenten in gleichen Volumina aber unter verschiedenem Druck abgemessen werden. Bei geringer Konzentration der einen Komponente fallen die Ablesungsfehler der Druckbestimmung ziemlich stark ins Gewicht, während sich das Auswägen der Kölbchen und das Überführen des Gases in die Bürette immer noch sehr genau ausführen lassen. Die Korrektion wegen der Abweichung der Gase vom Boyleschen Gesetz ist, falls man sie anbringen will, sehr einfach zu berechnen. Die Füllung der Kölbchen, deren Inhalt zur Herstellung der Mischungen dienen sollte, geschah nur während der ersten Messungsreihe getrennt von der Füllung der Kölbchen für die Kurven der reinen Gase und auch hier nur für die eine Komponente. In allen späteren Fällen wurden sie mit den letzteren zusammen gefüllt. Es befanden sich dabei also 20 Kölbchen auf einmal im Thermostaten. Für die Messung der Lichtbrechung der Mischungen musste das Volumen der zur Messung verwendeten Menge der Mischung natürlich gleich der Summe der Volumina der vorher getrennt gemessenen Komponenten gewählt werden, d. h. in g Quecksilber ausgedrückt = 200 g. Es wurde daher an den Fortsatz des Hahnes 3 ein Kölbchen von diesem Inhalt angeblasen, so dass es sich mitsamt dem Hahn im Thermostaten befand. Dann wurde weiter verfahren, wie es auf S. 648 ff. für reine Gase beschrieben worden ist[1]. War eine genügende Anzahl von Mischungen verschiedenen Gehaltes gemessen, so konnte aus den erhaltenen Werten die Kurve der wahren Lichtbrechung der Mischungen gezeichnet und der Unterschied zwischen additiv berechneter und gefundener Lichtbrechung für jede beliebige Mischung aus der Zeichnung (in Trommelteilen) direkt abgelesen werden.

Wären nun bei allen Messungsreihen die Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen die Kölbchen gefüllt wurden, genau die gleichen gewesen, so hätte man die einmal aufgenommene Kurve eines reinen Gases für jede es als Komponente enthaltende Mischung unverändert übernehmen können. Nun war aber, wie bereits erwähnt

[1]) Da das Kölbchen für die Mischung natürlich nicht genau ein Volumen von 200 g *Hg* besass, wurde die Interferometerablesung hierauf umgerechnet.

wurde, die Marke am Manometer bei den einzelnen Messungsreihen nicht ganz die gleiche (innerhalb einer jeden war sie selbstverständlich dieselbe), dasselbe war der Fall für die Temperatur des Manometers und die des Thermostaten. Es würde also ein und dasselbe Kölbchen jedesmal eine andere Menge Gas enthalten und entsprechend verschiedene Lichtbrechungen ergeben haben. Daher wurden bei jeder zweiten und weiteren Füllung eines reinen Gases (zur Herstellung der Mischungen) „Kontrollkölbchen" mitgefüllt. Die Lichtbrechung ihres Inhaltes wurde für sich gemessen und das Verhältnis zwischen dieser und derjenigen eines gleichgrossen Volumens bei der ersten Füllung festgestellt. Mit diesem Verhältnis wurden die Werte der ursprünglichen Kurve multipliziert und so die für die neue Mischung gültige Kurve erhalten.

Herstellung der Gase.

1. **Stickoxydul** wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat erhalten, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt. Das Ammoniumnitrat (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) wurde in einen Kolben von etwa 120 ccm Inhalt mit seitlichem Ansatzrohr am Halse gegeben und darauf der Hals des Kolbens zugeschmolzen. Das Erhitzen darf nicht über 258° hinausgehen, da sonst merkliche Mengen von NO gebildet werden. Es wurde deshalb im Ölbad vorgenommen, dessen Temperatur höchstens auf 240° gehalten wurde (unter dauerndem Rühren mit einem ringförmigen Rührer). Die reichliche Bildung von Wasser bei dem Prozess kann dadurch sehr lästig werden, dass Tropfen, die sich an den kühleren Teilen der Kolbenwandung kondensieren, in das flüssige Salz hinabfallen und eine stürmische Dampfentwicklung hervorrufen. Deshalb wurde der aus dem Ölbade herausragende Teil des Kolbens so klein wie möglich gemacht, indem das seitliche Ansatzrohr ganz dicht über dem Halsansatz angebracht und der Hals selbst sehr kurz abgeschmolzen wurde. Das seitliche Rohr war etwas abwärts geneigt und mündete in ein Gefäss, welches zur Kondensation des Wasserdampfes diente und von Kühlwasser umgeben war. Von hier aus wurde das Gas erst durch Kalilauge 1 : 2, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet[1]).

2. **Sauerstoff.** Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat dargestellt. Hierbei entsteht Manganoxyd, welches als feinster Staub sehr weit von dem Gase mitgeführt werden kann. Als Entwicklungsgefäss wurde deswegen ein 18 mm weites, etwa 20 cm langes Glasrohr benutzt, das an einem Ende geschlossen und völlig mit

[1]) Alle Verbindungen waren, ebenso wie in den späteren Fällen (ausser bei N_2) durch Schliffe oder durch Verblasen hergestellt worden.



$KMnO_4$ gefüllt war. Das Erhitzen (bis zur eben beginnenden Rotglut) geschah am geschlossenen Ende, so dass das entwickelte Gas die ganze dichte Schicht von $KMnO_4$ passieren musste, wobei bereits die allergrösste Menge des mitgeführten Manganoxyds abfiltriert wurde. Zu seiner völligen Entfernung war an das Entwicklungsrohr ein Gefäss angeschmolzen, welches gekühlt wurde und worin sich der Rest des MnO absetzen konnte. Ausserdem wurde noch ein Rohr mit Glaswolle vorgelegt. Zur Beseitigung von Kohlensäure, die durch Oxydation von dem $KMnO_4$ etwa anhaftendem Staub entstanden sein konnte, wurde das Gas über Natronkalk und festes KOH, zur Entfernung der Hauptmenge der Feuchtigkeit über Chlorcalcium geleitet.

3. Kohlensäure. Die Kohlensäure wurde durch Erhitzen von Natriumbicarbonat in einem Entwicklungsrohr (wie bei Sauerstoff beschrieben) gewonnen. Die Hauptmenge des mitgebildeten Wassers wurde auf dieselbe Art wie beim N_2O entfernt.

4. Stickstoff. Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen. Von dem Rohr, welches von der Bombe zum Gasometer führte, war ein anderes, in Wasser endigendes abgezweigt, welches durch einen Hahn dicht an der Abzweigungsstelle abgeschlossen werden konnte. Es diente als Sicherheitsrohr, durch welches bei zu hohem Druck Gas entweichen konnte.

Die Differenzen zwischen den Werten für die Lichtbrechung ein und desselben Gases bei verschiedenartigen Mischungen (siehe die Tabellen I. 1., I. 2., II. 1., II. 2. usw. auf S. 664—667) sind z. T. grösser, als sie durch die geringen Verschiedenheiten der Druckeinstellung infolge veränderter Marke u. dgl. hätten entstehen können. Dies deutet darauf hin, dass trotz der angewandten Vorsicht nicht immer der gleiche Reinheitsgrad der Gase erreicht worden ist. Natürlich haben die geringen Verunreinigungen, die vermutlich aus dem zur endgültigen Trocknung verwendeten Phosphorpentoxyd stammten, keinen merklichen Einfluss auf die hier untersuchte Erscheinung.

Die Gasometer

waren zylindrische Glasgefässe von etwa 1·5 Liter Inhalt mit je einem Tubus unten und oben. Durch den unteren Tubus führten in der angedeuteten Weise (Fig. 3) zwei Rohre, von denen das mehrfach gebogene als Gaszuleitungsrohr diente und durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Um die Bewegung des Gases bei der Füllung genau beobachten zu können, waren in die unterste Biegung einige Tropfen Glyzerin gebracht worden. Das andere Rohr diente als Zuführungsrohr

für das als Gasometerflüssigkeit benutzte Glyzerin. Die Rohre der Gasometer waren durch Korke geführt, welche völlig paraffiniert und noch heiss mit den Rohren in die sorgfältig getrockneten und erwärmten Tuben gebracht wurden, so dass sich das Paraffin gut an das Glas anschloss. Nach dem Erkalten wurden die Rohrzuführungen von aussen noch durch eine Schicht Siegellack abgedichtet. Von diesen Gasometern wurden zwei Stück angefertigt. Ihre Füllung mit den Gasen geschah in der Weise, dass zunächst die Luft bis auf einen Rest von wenigen ccm durch das Glyzerin aus ihnen verdrängt wurde. Hierauf wurden Gasometer, Gasentwicklungsraum und verbindende Rohrleitungen soweit evakuiert, wie es mit Sicherheit möglich war, ohne dass Luft durch die Anschlussstelle des Verbindungsschlauches von Glyzerinbehälter und Gasometer in dieses eindringen konnte. Dieser Druck betrug etwa 5 cm Quecksilber. Der Verbindungsschlauch war hierbei natürlich durch eine Schraubklemme geschlossen. Nun wurde bei zunächst geschlossenem Gasometerhahn mit der Gasentwicklung begonnen, nach einiger Zeit der Hahn geöffnet und Gas in stetigem Strome in das Gasometer geleitet, bis Atmospärendruck erreicht war. Dies konnte daran erkannt werden, dass das Stück des Verbindungsschlauches zwischen Schraubklemme und Gasometer, welches vorher durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst war, seine normale Rundung wiedererlangt hatte. Hierauf wurde wieder bis auf 5 cm evakuiert und von neuem Gas eingelassen wie vorher. Auf diese Weise wurde der Raum vom Entwicklungsgefäss bis zum Gasometer inkl. 4—5 mal mit dem Gas ausgespült. Nach dem letzten Ausspülen wurde zunächst wieder bis zum Atmosphärendruck entwickelt, hierauf die Schraubklemme geöffnet und das Gasometer mit Gas gefüllt. Vom Gasometer aus gelangte das Gas durch ein Rohr im oberen Tubus in ein *U*-förmig gebogenes, völlig mit P_2O_5 gefülltes Rohr, dessen Schenkel je 75 cm Länge und ca. 14 mm Weite besassen und von da vollkommen trocken in die Kölbchen im Thermostaten.

Empfindlichkeit des Interferometers und Genauigkeit der Messungen.

Da die Messungen Differenzbestimmungen waren, musste nach besonderer Genauigkeit getrachtet werden. Gerade hinsichtlich dieser Forderung kamen die hervorragend einfache Handhabung, der solide Bau und die hohe Empfindlichkeit des Haber-Löwe-Interferometers bestens zu statten. Die Empfindlichkeit war bei der angewandten Me-

thode die grösst mögliche. Denn die Angaben des Interferometers sind (von der erwähnten Einschränkung abgesehen) proportional dem Gangunterschied zwischen den in beiden Kammern befindlichen Medien. d. h. wenn n_1 den Brechungsindex des zu untersuchenden Gases, n_2 den des Mediums in der anderen Kammer bezeichnet, der Grösse $n_1 - n_2$. Da nun im vorliegenden Falle n_2 den Wert 1, also den kleinsten überhaupt möglichen hat, so erhält $n_1 - n_2$ den grössten möglichen Wert. Würde man z. B. Kohlensäure gegen Luft messen, so wäre die Empfindlichkeit dreimal so gering.

Die Unsicherheit der Einstellung des Interferometers betrug höchstens 1 Trommelteil. Hieraus und aus den für die Lichtbrechungen der verschiedenartigen Mischungen im Mittel gefundenen Werten berechnet sich die Grenze der Bestimmbarkeit der letzteren für

$N_2O + N_2$ zu, $N_2O + O_2$ zu } 0·05 %[1]; $CO_2 + N_2$ zu, $CO_2 + O_2$ zu } 0·05 %; $N_2 + O_2$ zu 0·07 %; $N_2 + CO_2$ zu 0·04 %

Die Genauigkeit der Druckeinstellung ($^1/_{10}$ mm) reichte also gerade noch aus. Die Temperatur des Thermostaten hätte mindestens auf $^1/_{25}{}^0$ konstant sein müssen, wurde aber ohne besondere Mühe mindestens auf $^1/_{50}{}^0$ konstant gehalten. Für die Einstellung des Quecksilbers auf die Marke oberhalb der Bürette genügte eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$ mm. Nicht die entsprechende Genauigkeit wurde indessen bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses erzielt. Zwar lässt sie sich beim Auswägen der Kölbchen leicht erreichen, aber beim Überführen der Gase in die Bürette entstehen Fehler, die die angegebenen Grenzen etwa um das 4—6 fache überschreiten. Hier wäre die Methode also zu verbessern. Immerhin ist die erreichte Genauigkeit noch etwa dreimal so gross wie die von Valentiner und Zimmer angegebene (0·7 %).

Korrektion der Interferometerangaben.

Es ist bereits hervorgehoben worden (S. 643 und 656), dass die Angaben des Haber-Löwe-Interferometers nicht genau den eingeführten Gangunterschieden proportional sind. Da die Lichtbrechung (bei einer bestimmten Temperatur) als der Gaskonzentration in der Interferometerkammer proportional anzunehmen, diese aber den Volumina der eingeführten Gasmengen proportional ist, so sollte man für die Kurven der Lichtbrechung reiner Gase gerade Linien erwarten. Man erhält in-

[1]) Da die Mischungen in der Interferometerkammer einen Druck von ca. $^1/_{10}$ Atm. ausübten, so ist die Empfindlichkeit resp. 0·005, 0·007 und 0·004 % bezogen auf Gase unter Normalbedingungen.

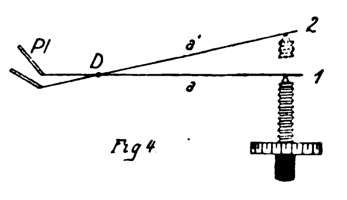
dessen ausnahmslos leicht aber sicher erkennbar gegen die Achse der Konzentrationen gekrümmte Kurven. Die Erklärung für diese Erscheinung ist die gleiche wie für eine andere Beobachtung, die zuvor besprochen werden möge.

Der Abstand zwischen den beiden benachbarten schwarzen Interferenzstreifen, auf welche man einstellt, ist für jede bestimmte Lichtart, also auch für das hier angewandte weisse Licht ein ganz bestimmter unveränderlicher. Bei den Messungen ergab sich aber, dass dieser Abstand, ausgedrückt in Trommelteilen des Instrumentes, in den verschiedenen Abschnitten der Skala verschieden gross war. Je höher man in der Skala hinaufrückte, um so weniger Trommelteile kamen auf den Abstand zwischen den beiden schwarzen Streifen. Beispielsweise wurden folgende Werte gefunden:

Im	Gebiete	von	0	bis	200	35	Trommelteile
„	„	„	938	„	1268	33	„
„	„	„	1400	„	1660	32	„
„	„	„	1713	„	2080	31	„
„	„	„	2060	„	2320	30	„

Diese Abnahme der „Streifenbreite“ kann nur eine scheinbare sein. Sie ist nach Löwe im Bau der Kompensatoreinrichtung begründet, und zwar sind es zwei Umstände, welche eine scheinbare Änderung der Streifenbreite bewirken.

1. Die Kompensatorplatte *Pl* (Fig. 4) sitzt an dem kürzerem Arm eines um *D* drehbaren zweiarmigen Hebels. Gegen den längeren drückt die Spitze einer Mikrometerschraube im Abstand *a* von *D* (Nullstellung, 1). Dreht man zur Kompensation eines eingeführten Gangunterschiedes von beispielsweise 1 Wellenlänge den Kompensator in die Stellung 2, so verschiebt sich der Angriffspunkt der Schraube so, dass a' grösser ist als a. Die Kompensation eines weiteren Gangunterschiedes von 1 λ würde jetzt eine stärkere Drehung der Schraube bedingen als im ersten Falle, wenn nicht noch ein zweiter Umstand zur Geltung käme.



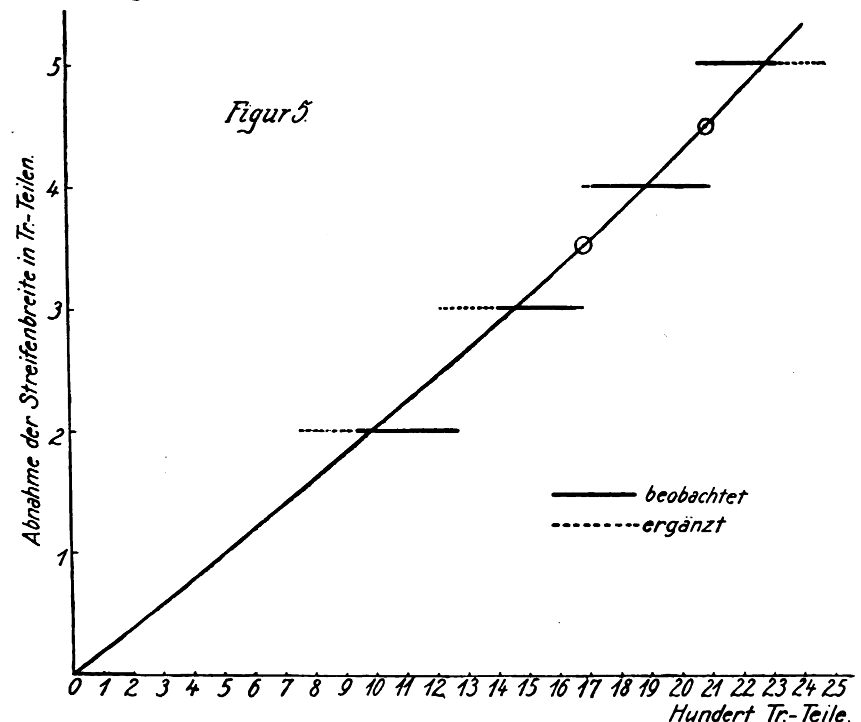
2. Die Neigung der Kompensatorplatte ist in der Stellung 2 eine andere als in der Stellung 1 derart, dass im Falle 2 bei gleicher Drehung des Hebels ein grösserer Glasweg eingeschaltet wird als im ersten. Man braucht also, um denselben Gangunterschied zu kompensieren, die Platte im Falle 2 weniger stark zu drehen als im ersten, und da der Einfluss von 2 den von 1 überwiegt, so ist die Gesamtwirkung die,

dass man zur Kompensation desselben Gangunterschiedes die Platte um so weniger zu drehen braucht, je höher man in der Skala fortschreitet. Zur Kompensation eines Gangunterschiedes von $n\lambda$ wird man also nicht n mal so weit zu drehen brauchen wie zur Kompensation von 1λ, sondern weniger, d. h. aber, dass sich die Kurven der Lichtbrechung, wenn diese in Trommelteilen gemessen wird, gegen die Achse der Konzentrationen krümmen müssen, wie es gefunden wurde. Die gefundenen Kurven stellen also nur die scheinbare Lichtbrechung dar und die Angaben des Interferometers sind, wenn über grössere Gebiete gemessen wird, nicht streng miteinander vergleichbar, vielmehr müssen zu diesem Zweck die wahren Werte erst durch gewisse Korrektionen berechnet werden.

Da die wahren Kurven der Lichtbrechung gerade Linien sind, so würde man sie ohne weiteres erhalten können, falls, ausser dem Nullpunkt, ein einziger Punkt dieser Geraden bekannt wäre, d. h. falls man wüsste, um wieviel Trommelteile höher das Interferometer an irgendeiner beliebigen Stelle zeigen würde, wenn seine Angaben den eingeführten Gangunterschieden proportional wären. Ist x die Zahl der Trommelteile, um welche die zur Konzentration y gehörige Angabe A des Interferometers zu niedrig ist, so stellt die Gerade, welche durch die Punkte 0 und $A+x$ geht, die gesuchte Kurve dar. Die Differenz x lässt sich berechnen aus dem Werte der Streifenbreite an der Stelle A. Jedoch kann der bei A direkt beobachtete Wert nicht ohne weiteres dazu benutzt werden. Denn er kann über $^1/_2$ Trommelteil falsch bestimmt sein, wodurch bereits zu grosse Fehler entstehen würden. Den genauen Wert für die Streifenbreite findet man durch Vereinigung der Zahlen obiger Tabelle zu einer Kurve, derart, dass auf die Abszisse die Werte von $A = 100$, 200, 300 usw., auf die Ordinate die aus der Tabelle hervorgehenden Abnahmen der Streifenbreite in Trommelteilen aufgetragen werden. Beim Zeichnen der Kurve hat man zu berücksichtigen, dass sie im allgemeinen nicht mehr als $^1/_2$ Trommelteil von den beobachteten Punkten entfernt liegen darf, da Unterschiede von $^1/_2$ Trommelteil im allgemeinen als 1 ganzer Trommelteil abgelesen werden. Man erhält dann die folgende Kurve, die in jedem Punkte die wahre Abnahme der Streifenbreite angibt (siehe Fig. 5).

Es sei hierzu noch einiges bemerkt. Im Gebiet um 1680 und ebenso um 2080 herum kann man zweifelhaft sein, ob man für die Abnahme der Streifenbreite 3 oder 4 resp. 4 oder 5 Trommelteile annehmen soll. Die wahren Werte werden daher in der Mitte liegen. Bei 1700 liegt also das Ende des Gebietes, in dem die beobachtete Abnahme der

Streifenbreite 3 Tr. T. und der Anfang desjenigen, in dem sie 4 Tr. T. beträgt. Entsprechend bei 2080. Der Wert 3·5 ist ein Punkt der Kurve selbst und gehört zu 1680, ebenso gehört 4·5 zu 2080. Die Kurve muss demnach bei etwa 1875 durch den Wert 4 gehen. Da wo das durch die eben genannten Punkte bestimmte Stück der Kurve den Wert 3



resp. 4 angibt, liegen dann die Mitten der Gebiete, in welchen die Abnahme der Streifenbreite diese Werte hat. Hieraus lassen sich wieder das Ende resp. der Anfang der Nachbargebiete festlegen und die Kurve weiter zeichnen. Man erhält als Resultat, dass die Streifenbreite etwas beschleunigt abnimmt. Es entfällt nämlich eine Abnahme der Streifenbreite um einen Trommelteil im Gebiete

von	0— 520	auf	520	Trommelteile
„	520—1000	„	480	„
„	1000—1450	„	450	„
„	1450—1880	„	430	„
„	1880—2280	„	400	„

Für x würde man daher bei gleichem A verschiedene Werte erhalten, je nachdem von welchen dieser Zahlen man ausgeht, und daher

muss man für jedes A den besonderen aus der Kurve sich ergebenden Wert zur Berechnung von x verwenden. Zugleich ersetzt man die beschleunigte Abnahme der Streifenbreite durch eine gleichmässige mittlere. Will man z. B. x berechnen für $A = 1400$, wofür aus der Kurve der Wert 2·9 für die Abnahme der Streifenbreite folgt, so wird angenommen, dass im Gebiete von 0—1400 eine Abnahme von 1 Trommelteil auf $\frac{1400}{2 \cdot 9} = 482 \cdot 7$ Tr. T. erfolgt. Nimmt man weiter an, dass die in Wahrheit stetige Abnahme der Streifenbreite unstetig erfolgt, z. B. von 0—482·7 0 Tr. T. beträgt, bei 482·7 plötzlich 1 Tr. T. bis 965·4, hier plötzlich 2 Tr. T. usw., dann gestaltet sich die Berechnung wie folgt: Bei 482·7 gibt das Interferometer noch richtig an. Von hier ab bis 965·4 ist aber jede Streifenbreite um 1 Tr. T. zu klein, und da auf 482·7 Tr. T. 13·8 Streifenbreiten zu 35 Tr. T. kommen, so wird das Interferometer anstatt 965·4 Tr. T. deren 13·8 weniger zeigen. In dem von 965·4 bis 1400 noch bleibenden Gebiete ist jede Streifenbreite um 2 Tr. T. zu klein, und da auf 1400—965·4 = 434·6 Tr. T. 12.4 Streifenbreiten zu 35 Tr. T. kommen, so ergibt sich in diesem Gebiete eine weitere Differenz von $2 \times 12 \cdot 4 = 24 \cdot 8$ Tr. T. Im ganzen wird das Interferometer also bei 1400 um $13 \cdot 8 + 24 \cdot 8 =$ **38·6 Tr. T.** zu wenig zeigen. Da bei der Berechnung angenommen worden ist, dass die Streifenbreite unstetig abnimmt, ist dieser Wert für x noch zu klein. Man kann sich dem Grenzwert indes beliebig nähern, wenn man die Intervalle der unstetigen Abnahme schrittweise kleiner wählt und für jeden Fall x berechnet. Man findet z. B. für die Werte der Abnahme der Streifenbreite

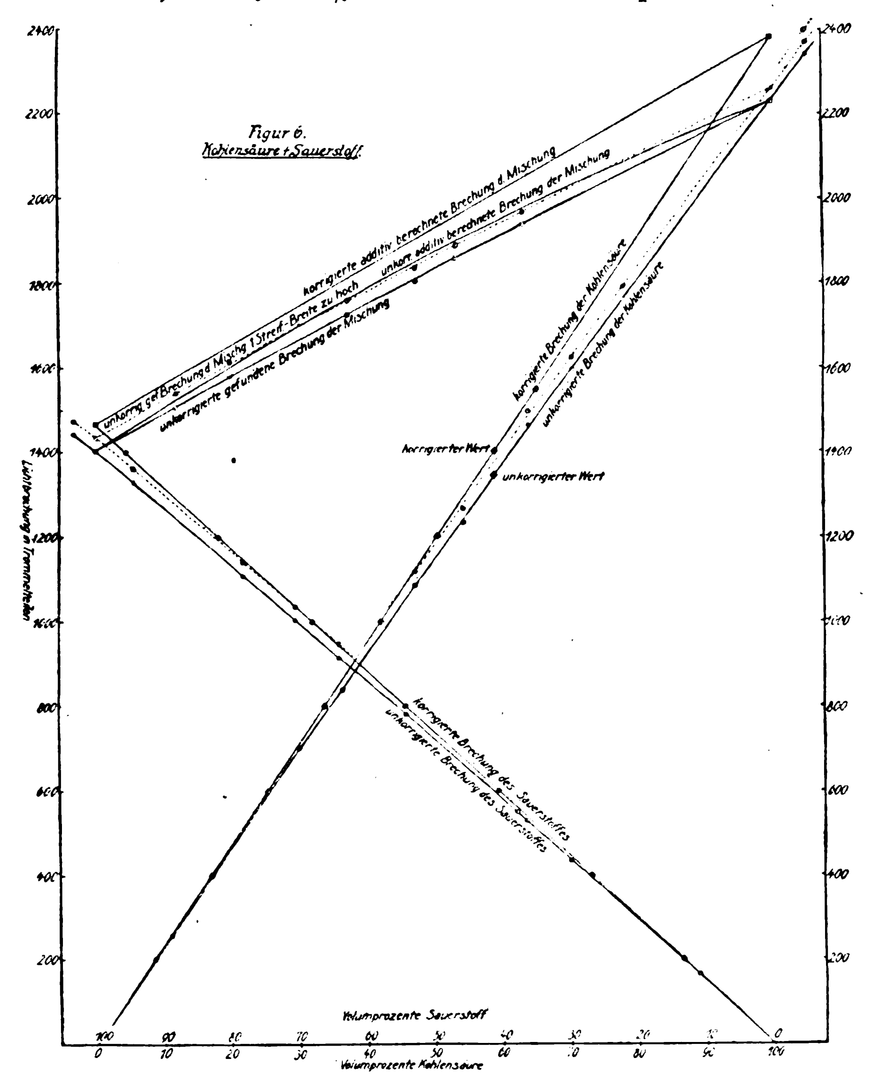
	1.45	1	0·5	Trommelteile
x zu	29	38·6	48·4	„

Durch Extrapolation ergibt sich hieraus der Grenzwert von x zu **58 Tr. T.** Anstatt 1400 zeigt das Interferometer also 1342, oder da, wo es 1342 zeigt, müsste es eigentlich 1400 angeben. Eine gleiche Berechnung von x für andere Stellen der Skala liefert

bei	200	400	600	800	1000	1200	1400	1550	Trommelteilen
für x	1	4·5	10	18	29	41	58	71	Trommelteile

und die mit Hilfe dieser x korrigierten Werte mit den dazu gehörigen Konzentrationen irgendeines Gases vereinigt ergeben in der Tat eine Gerade (vgl. Zeichnung für die Mischung $CO_2 + O_2$, Fig. 6). Es genügt also die Berechnung von x für eine einzige Stelle. Aus den korrigierten Werten lassen sich die Endpunkte der Kurven (100%) der reinen Gase berechnen, durch deren Verbindung durch eine Gerade man die wahre

additive Lichtbrechung der Mischungen erhält. Bis zu welchem Grade ohne diese Korrektion die Verhältnisse verschoben werden, zeigt besonders ein Vergleich von Spalte 2 mit 6 der Tabellen I. 4., II. 4. usw. (S. 664—667). Für je 10 % Zusatz der einen Komponente muss sich



naturgemäss die additiv berechnete Brechung der Mischung um einen bestimmten, jeweils stets gleichen Betrag ändern (Spalte 6). Die Differenzen zwischen den Werten der Spalte 2 sind aber weder denen der Spalte 6 noch unter sich gleich. Nach dem Vorangegangenen bedürfen auch die **absoluten** Abweichungen der gefundenen Brechungen der

Mischungen von den additiv berechneten einer Korrektion. Denn die Kurven der brechenden Kräfte der Mischungen erstrecken sich z. T. über ein Gebiet von mehreren Hundert Trommelteilen, so dass schon eine absolute Differenz von 30 Tr. T. bei einer Mischung von 10% A und 90% B etwas anderes bedeutet als die gleiche (absolute) bei einer Mischung von 90% A und 10% B. Ausserdem liegen alle diese Kurven in einer Gegend der Skala, in welcher der scheinbare Wert der Streifenbreite bereits wesentlich abgenommen hat. Die absoluten Abweichungen sind also alle entsprechend zu vergrössern (näheres S. 663).

Eine weitere Korrektion bringt der Umstand mit sich, dass der durch das Gas hervorgerufene Gangunterschied durch das Glas der Kompensatorplatte rückgängig gemacht wird. Infolge der sehr verschiedenen Dispersion beider Stoffe wird der Gangunterschied durch das Glas nicht für alle Farben des zur Beleuchtung verwendeten weissen Lichts in gleicher Weise aufgehoben und es treten Erscheinungen auf ähnlich denen, welche von Marc[1]) an kolloidalen Lösungen mit dem Flüssigkeitsinterferometer beobachtet worden sind. Die ursprünglich tiefschwarzen Streifen, auf welche man einstellt, bekommen farbige Ränder, so dass unter Umständen die benachbarten Streifen weniger gefärbt sind als die ursprünglichen. Im speziellen sind die Erscheinungen folgende: Im Anfang der Kurven lassen sich immer zwei tiefschwarze Streifen finden, die auf die entsprechenden des feststehenden oberen Streifensystems eingestellt werden können. Mit steigender Gaskonzentration aber gelangt man in ein Gebiet, in welchem keine zwei schwarzen Streifen nebeneinander mehr auftreten. Von den am besten passenden hat einer einen farbigen Saum. Immerhin ist dieses Streifenpaar noch mit Sicherheit als das richtige zu erkennen, denn sowohl beim nächst höheren als beim nächst niederen sind beide Streifen gefärbt. Steigt die Konzentration noch weiter, so ist es nicht mehr möglich, auf ein bestimmtes Streifenpaar einzustellen. Es gibt dann zwei Einstellungen mit gefärbtem Streifen, von denen keine den Vorzug vor der anderen verdient. In diesen Fällen wurden beide Stellungen des Kompensators notiert. Bei noch höheren Konzentrationen werden wieder eindeutige Ablesungen erhalten, aber diese sind offenbar um eine Streifenbreite zu hoch, wie z. B. aus den für die Mischung $CO_2 + O_2$ gezeichneten Kurven hervorgeht (siehe Fig. 6). Die beobachteten Lichtbrechungen sind durch Punkte mit ausgezogenen Kreisen dargestellt. Damit die Kurve für CO_2 stetig verläuft, sind im Gebiet von 1100 bis 1300 die unteren der

[1]) „Über die Bestimmung der Konzentration kolloidaler Lösungen mittels des neuen Flüssigkeitsinterferometers". Chem. Zeitung 1912, 58.

beiden abgelesenen Werte als die richtigen anzusehen und die Werte im Gebiete oberhalb 1300 alle um den Betrag, welcher an den betreffenden Stellen der Skala einer Streifenbreite entspricht, herabzusetzen. Die korrigierten Werte sind von punktierten Kreisen umgeben. Der letzte gemessene Punkt der Kurve ist bereits wieder undeutlich. Hier setzt also die Wanderung der Achromasie um eine weitere Streifenbreite ein. Eine stärkere Wanderung als um eine Streifenbreite wurde sonst nirgends beobachtet. Die Sauerstoffkurve zeigt ähnliche Verhältnisse. Die punktierten Kurven verbinden die um 1 Streifenbreite zu hohen Ablesungen. Da man stets auf die am wenigsten gefärbten Streifen einstellt, würde man ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse falsche Werte für die Lichtbrechung erhalten. Die anzubringenden Korrektionen ergeben sich aber bei der Zeichnung in einfacher Weise. Ebenso verhalten sich die Mischungen selbst. In der Figur lässt die Kurve, welche sich durch die für die Lichtbrechungen der Mischungen erhaltenen Werte legen lässt, sofort erkennen, dass diese Lichtbrechungen nicht die richtigen sein können, denn die Kurve verläuft in geregelter Weise teils über, teils unter der additiven. Da die Kurve ausserdem genau durch die um eine Streifenbreite zu hohen Endpunkte der Kurven für reinen Sauerstoff und reine Kohlensäure geht, so wird bewiesen, dass sie ebenfalls um eine Streifenbreite zu hoch liegt und entsprechend herunterzusetzen ist. In ähnlicher Weise wurden wo nötig die Brechungen der übrigen Mischungen korrigiert[1]). Die nunmehr aus den Zeichnungen direkt abzulesenden Differenzen zwischen additiv berechneter und wirklich gefundener Brechung der Mischungen wurden noch korrigiert (vgl. S. 662), indem sie mit $\frac{35}{B}$ multipliziert wurden, worin B die Anzahl von Trommelteilen bezeichnet, welcher die Streifenbreite an der betreffenden Stelle der Skala entspricht. 35 ist ihr Wert am Anfang der Skala. Aus den erhaltenen Werten wurden, um für die verschiedenartigen Mischungen vergleichbare Grössen zu bekommen, die relativen Abweichungen Δv von 10 zu 10% berechnet.

Die Ergebnisse

sind in den folgenden Tabellen und Kurven mitgeteilt. Die Tabellen I. 1.—3., II. 1.—3. usw. geben die unkorrigierten Werte für die Brechung an, die Tabellen I. 4., II. 4. usw. enthalten in Spalte 2 die Werte

[1]) Auf die Reproduktion der Kurven für diese Mischungen kann hier verzichtet werden, da sie denen für die Mischung $CO_2 + O_2$ gegenüber nichts Neues darbieten.

I. Stickoxydul und Stickstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen N_2O: N_2O	Brechung in Tr. T.	2. des reinen N_2: N_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung: % N_2O	Brechung in Tr. T.
11·10	285	11·08	183	0·00	1552
31·65	834	36·45	587	23·56	1802
36·46	968	37·94	606	36·67	1914
37·96	995	54·37	868	46·57	2014
47·17	1242	66·53	1050	52·57	2089
67·88	1768 1799† [1])	70·49	1110	52·82	2088
70·50	1852†	78·11	1227	62·52	2169
81·09	2116†	94·37	1469	80·00	2349
94·45	2463†	103·16	1599 1631†	87·94	2453
103·19	2685†			100·00	2572

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{85}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1670	1653	17	18·6	1739	1·07
20	1785	1750	35	39·5	1848	2·14
30	1896	1848	48	56	1957	2·86
40	2004	1948	56	65·8	2066	3·16
50	2105	2048	57	66·5	2175	3·06
60	2207	2152	55	64·2	2284	2·81
70	2302	2254	48	56	2393	2·34
80	2398	2361	37	44·7	2502	1·79
90	2486	2465	21	25·3	2611	0·97

II. Kohlensäure und Stickstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen CO_2: CO_2	Brechung in Tr. T.	2. des reinen N_2: N_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung: % CO_2	Brechung in Tr. T.
11·06	259	11·08	183	0·00	1550
29·93	704	36·45	586	21·16	1695 1727†
36·43	842	37·94	605	36·66	1808 1839†
47·11	1089 1122†	54·37	867	52·58	1914 1945†
54·35	1237 1270†	66·53	1048	62·53	2017†
63·99	1501†	70·49	1108	77·99	2132†
70·50	1630†	78·11	1225	88·03	2188†
78·05	1796†	94·37	1467	100·00	2238
105·16	2377† 2406†† [2])	103·16	1596 1628†		

[1]) Die mit † bezeichneten Werte sind eine Streifenbreite zu hoch.

[2]) Der mit †† bezeichnete Wert ist um zwei Streifenbreiten zu hoch.

4.

% CO_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1637	1621	16	17·5	1707	1·025
20	1722	1691	31	35	1782	1·96
30	1804	1763	41	46·3	1857	2·49
40	1876	1831	45	52·5	1932	2·72
50	1947	1902	45	52·5	2008	2·615
60	2014	1971	43	50·2	2083	2·41
70	2077	2040	37	43·2	2158	2·00
80	2136	2108	28	32·7	2233	1·46
90	2191	2175	16	18·7	2308	0·81

III. Stickstoff und Sauerstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen N_2: N_2	Brechung in Tr. T.	2. des reinen O_2: O_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung: % N_2	Brechung in Tr. T.
11·08	183	11·06	165	0·00	1416
36·45	588	29·95	440	36·64	1495
37·94	607	36·45	534	46·56	1500
54·37	870	37·93	555	52·58	1512
66·53	1052	54·36	789	62·53	1526
70·49	1112	64·00	925 958†	80·02	1550
78·11	1229	70·50	1014 1047†	88·02	1556
94·37	1472	78·06	1119 1152†	100·00	1554
103·16	1602 1634†	94·36	1372†		
		103·04	1488†		

4.

% N_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1444	1439	5	5·5	1497	0·37
20	1471	1460	11	12	1513	0·79
30	1494	1479	15	16·4	1528	1·07
40	1514	1497	17	18·8	1544	1·21
50	1530	1512	18	19·8	1559	1·27
60	1541	1525	16	17·5	1575	1·11
70	1550	1537	13	14·2	1590	0·89
80	1556	1547	9	9·8	1606	0·61
90	1556	1551	5	5·5	1621	0·34

IV. Stickoxydul und Kohlensäure.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen CO_2		2. des reinen NO_2		3. der Mischung	
CO_2	Brechung in Tr. T.	N_2O	Brechung in Tr. T.	% N_2O	Brechung in Tr. T.
11·06	261	11·10	280	0·00	2254
29·93	710	31·65	818	22·11	2333 2363†
36·43	849	36·46	950	36·67	2380 2410†
47·11	1098 1131†	37·96	975	43·30	2399
54·35	1247 1280†	47·17	1218	62·54	2461
63·99	1513†	67·88	1733 1764†	73·14	2480
70·50	1643†	70·50	1816†	100·00	2518
78·05	1810†	81·09	2075†		
105·16	2396† 2424††	94·45	2415†		
		103·19	2633††		

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	2299	2291	8	9·3	2440	0·38
20	2343	2325	18	21	2466	0·85
30	2385	2360	25	29·2	2493	1·17
40	2420	2392	28	33·8	2519	1·34
50	2450	2420	30	36·2	2545	1·42
60	2474	2449	25	30·2	2571	1·17
70	2494	2472	22	26·6	2597	1·02
80	2506	2492	14	16·9	2623	0·64
90	2517	2508	9	10·9	2650	0·41

V. Stickoxydul und Sauerstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen O_2		2. des reinen N_2O		3. der Mischung	
O_2	Brechung in Tr. T.	N_2O	Brechung in Tr. T.	% N_2O	Brechung in Tr. T.
11·06	165	11·10	282	0·00	1416
29·95	440	31·65	825	13·50	1603†
36·45	534	36·46	958	36·66	1860†
37·93	555	37·96	984	46·56	1978†
54·36	789	47·17	1229	52·59	2037†
64·00	925 958†	67·88	1745 1776†	62·53	2130†
70·50	1015 1048†	70·50	1831†	80·01	2312 2342†
78·06	1120 1153†	81·09	2092†	100·00	2541
94·36	1373†	94·45	2434†		
103·04	1489†	103·19	2657†		

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1544	1530	14	15·3	1602	0·96
20	1668	1640	28	30·6	1722	1·78
30	1790	1749	41	46·3	1842	2·51
40	1911	1861	50	56·5	1962	2·88
50	2027	1973	54	63·0	2082	3·03
60	2137	2086	51	59·5	2202	2·70
70	2242	2200	42	49	2322	2·11
80	2342	2312	30	35	2442	1·43
90	2442	2424	18	21·7	2562	0·85

VI. **Kohlensäure und Sauerstoff.**

Kurven der Lichtbrechung.

1. des reinen O_2: O_2	Brechung in Tr. T.	2. des reinen CO_2: CO_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung: % CO_2	Brechung in Tr. T.
11·06	163	11·06	258	0·00	1402
29·95	435	29·93	702	11·99	1539†
36·45	528	36·43	839	19·98	1613†
37·93	549	47·11	1085 1118†	37·46	1724 1756†
54·36	781	54·35	1232 1265†	47·41	1802 1833†
64·00	915 948†	63·99	1495†	53·44	1888†
70·50	1004 1037†	70·50	1624†	63·34	1967†
78·06	1108 1141†	78·05	1789†	100·00	2230
94·36	1359†	105·16	2368† 2397††		
103·04	1473†				

4.

% CO_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1504	1490	14	15·3	1557	0·98
20	1601	1578	23	25·2	1649	1·53
30	1694	1663	31	35	1740	2·01
40	1784	1746	38	41·8	1832	2·34
50	1870	1829	41	46·3	1923	2·41
60	1949	1911	38	44·3	2015	2·20
70	2025	1991	34	39·7	2107	1·88
80	2097	2072	25	29·2	2198	1·33
90	2167	2153	14	16·3	2290	0·71

der aus den Kurven der reinen Gase sich ergebenden additiven Kurve für die Brechung der Mischungen. Temperatur der Gase etwa 19·5°,

Druck 716 mm *Hg* von 15° im Mittel. Die Prozentzahlen, welche die Zusammensetzung der Mischungen angeben, sind Volumprozente, nicht die Verhältnisse der Zahlen der Moleküle. Die Mengen der reinen Gase (Spalte 1 der Tabellen I. 1. und 2., II. 1. und 2 usw.) sind durch die Grösse der eingeführten Volumina ausgedrückt, indem ein Volumen von 200 g Quecksilber von 13° = 100 gesetzt wurde.

1. Art der Abweichungen.

Aus den Tabellen I. 4., II. 4. usw., Spalte 2—5 geht hervor, dass sämtliche untersuchten Mischungen Abweichungen von Amagats Näherungsgesetz aufweisen, wie es die Theorie von v. d. Waals fordert, und zwar ist bei allen die gefundene Brechung kleiner als die berechnete, d. h. bei allen findet beim Mischen Volumvergrösserung statt (Δv positiv). Das gleiche Verhalten wurde von verschiedenen Autoren bei anderen Mischungen gefunden, so von Cunaeus[1]), Valentiner und Zimmer[2]) bei $H_2 + CO_2$, von Ramsay und Travers[3]) bei $He + H_2$, von Leduc[4]) bei $CO_2 + SO_2$, von Kuenen[5]) bei $CH_3Cl + CO_2$, von Quint[6]) bei $HCl + C_2H_6$. Für Luft hingegen und eine etwa 50 %ige Mischung aus CO_2 und O_2 fanden Ramsay und Travers[7]) eine grössere (0·35 bzw. 0·23 %) Brechung als die berechnete. Nun weisen Valentiner und Zimmer[8]), die ebenfalls Gemische von *He* und H_2[9]) untersuchten, und im Gegensatz zu Ramsay und Travers, die 3 % Abweichung fanden, keine Abweichung von der Mischungsregel nachweisen konnten, auf die Möglichkeit hin, dass diese Nichtübereinstimmung beider Messungen auf das Übersehen eines etwaigen Streifenwechsels durch Ramsay und Travers zurückzuführen sei, da diese in ihrer Arbeit nichts von der Wanderung der Achromasie erwähnen. Vielleicht ist das auch der Grund für die Verschiedenheit der Resultate von Ramsay und Travers und dieser Arbeit in bezug auf die Mischungen von N_2 und O_2 (Luft) und von CO_2 und O_2. Hierfür spricht, dass

---

1) a. a. O.
2) a. a. O.
3) a. a. O.
4) Recherches sur les gaz, Ann. Chim. Phys. [7] 15 (1898).
5) Dissertation Leiden 1892.
6) Dissertation Amsterdam 1900.
7) a. a. O.
8) a. a. O.
9) Das Helium war zwar nicht rein, sondern enthielt beträchtliche Mengen Neon, was indessen bei der grossen Ähnlichkeit im physikalischen Verhalten beider Gase nach Ansicht der Verfasser auf die Verhältnisse keinen Einfluss haben dürfte.

sonst bisher nirgends ein negativer Wert für Δv gefunden wurde. Es scheint also ganz allgemein (unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur) beim Mischen zweier Gase Volumvergrösserung stattzufinden.

2. Abhängigkeit der Volumänderung Δv von der Natur der Mischung.

Betrachtet man die Grösse von Δv bei den verschiedenartigen Mischungen für ein bestimmtes Mischungsverhältnis, z. B. für 50%ige Gemische, so bemerkt man, dass Δv bei Mischungen aus Gasen mit stark verschiedenem physikalischem Verhalten (z. B. Kompressibilität unter gleichen Bedingungen) grösser als bei einander ähnlichen Gasen ist, wie man es auch erwarten konnte. Ein gutes Mass für die Verschiedenheit der Kompressibilität zweier Gase gibt die Differenz zwischen ihren kritischen Temperaturen, und mit Hilfe dieser lässt sich ein genaueres Bild vom Einfluss der Zusammensetzung einer Mischung auf die Grösse Δv gewinnen. Für 50%ige Mischungen geben die Tabellen folgende Werte an:

Tabelle VII.

Mischung	Absolute krit. Temperatur		Differenz	Δv
$N_2O + N_2$	310	124	186	3·06
$CO_2 + N_2$	304	124	180	2·62
$N_2O + O_2$	310	154	156	3·03
$CO_2 + O_2$	304	154	150	2·41
$O_2 + N_2$	154	124	30	1·27
$N_2O + CO_2$	310	304	6	1·42

In der Regel ist also Δv um so kleiner, je ähnlicher die beiden die Mischung bildenden Gase einander sind. Zwei Ausnahmen bilden die Mischungen $CO_2 + N_2$ und $CO_2 + N_2O$. Das Δv von $CO_2 + N_2$ müsste zwischen 3·06 und 3·03 liegen, die Differenz zwischen diesem Werte und dem gefundenen, etwa 0·4, übersteigt bereits die Genauigkeit der Bestimmungen. Für $N_2O + CO_2$ müsste Δv kleiner sein als 1·27. Die Differenz zwischen diesem Werte und dem gefundenen ist zwar von der Grösse der Bestimmungsfehler, aber der Umstand, dass die meisten Werte von Δv für $N_2 + O_2$ kleiner gefunden wurden als für $N_2O + CO_2$ (vgl. die Zeichnung auf S. 671), spricht dafür, dass die Differenz doch reell ist. Man kann den Grund für diese Ausnahme vielleicht in den Eigenschaften der in beiden Mischungen vorhandenen Moleküle selbst suchen. Die im Vergleich zu den Molekülen N_2 und O_2 grösseren und in bezug auf ihren Bau stärker untereinander verschiedenen Moleküle CO_2 und N_2O mögen sich in höherem Grade gegenseitig stören als die kleinen und einander ähnlicheren N_2 und O_2.

Vergleicht man Mischungen miteinander, die eine Komponente gemeinsam haben, so wird die angeführte Regel vollkommen erfüllt (vgl. Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

Mischung	Absolute krit. Temperatur		Differenz	Δv
$N_2O_2 + N_2$	310	124	186	3·06
$N_2O + O_2$	310	154	156	3·03
$N_2O + CO_2$	310	304	6	1·42
$CO_2 + N_2$	304	124	180	2·62
$CO_2 + O_2$	304	154	150	2·41
$CO_2 + N_2O$	304	310	6	1·42
$N_2 + N_2O$	124	310	186	3·06
$N_2 + CO_2$	124	304	180	2·62
$N_2 + O_2$	124	154	30	1·27
$O_2 + N_2O$	154	310	156	3·03
$O_2 + CO_2$	154	304	150	2·41
$O_2 + N_2$	154	124	30	1·27

3. Abhängigkeit der Volumänderung vom Mischungsverhältnis.

Von Interesse ist es, wie Δv vom Mischungsverhältnis abhängt und ob seine Abhängigkeit für alle Mischungen dieselbe ist, besonders deshalb, weil sich aus ihr die Möglichkeit einer Prüfung der van der Waalsschen „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht", in bezug auf einige Folgerungen ergibt. Nun wäre hierzu streng genommen nötig, dass das Mischungsverhältnis nicht, wie hier geschehen, nach der Grösse der miteinander gemischten Volumina beider Gase bestimmt wäre, sondern nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Moleküle. Die hierdurch entstehende Korrektur liesse sich leicht anbringen. Als Beispiel diene die Mischung $N_2O + N_2$. Aus den zur Zeit als genaueste geltenden Bestimmungen der Dichte unter Normalbedingungen[1]) dieser beiden Gase berechnen sich ihre Molekularvolumina V_1 und V_2 zu 31·802 und 32·019, wenn man dasjenige des Sauerstoffs gleich 32·000 setzt. In diesen Volumina sind je gleichviel Moleküle vorhanden. In 1 Vol. N_2O sind also ebensoviel Moleküle wie in 1·0068 Vol. N_2. Damit die in den Tabellen für N_2O und N_2 angegebenen Volumprozente die Verhältnisse der Molekülzahlen darstellen, würde man also die Volumina N_2, die zur Mischung gelangen, alle im Verhältnis 1·0068 grösser nehmen müssen. Die hieraus sich ergebende Änderung der Grösse von Δv ist aber so gering, dass sie

[1]) Für N_2O Leduc, Ann. d. Chim. [7] **15** (1898); für N_2 Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 346 (1895).

für die folgenden Erörterungen völlig ausser acht gelassen werden kann, zumal wenn man berücksichtigt, dass bei den Bedingungen, unter denen die Messung stattfand, 716 mm Druck und ca. 19·5°, das Verhältnis der Molekularvolumina sich dem Werte 1 noch etwas genähert hat. Da N_2O und N_2 sich untereinander am meisten von den hier in Betracht kommenden Gasen im Molekularvolumen unterscheiden, so kommt für die übrigen Mischungen eine entsprechende Korrektur noch weniger in Frage. Es können also im folgenden die Werte der Tabellen I. 4., II. 4. usw. verwendet werden.

Die Zahlen der Spalten 1 und 7 dieser Tabellen lassen bereits erkennen, dass Δv sich in unsymmetrischer Weise mit dem Mischungsverhältnis ändert. Am besten übersieht man aber die hier bestehenden Verhältnisse in graphischer Darstellung, wie sie die nächste Figur zeigt.

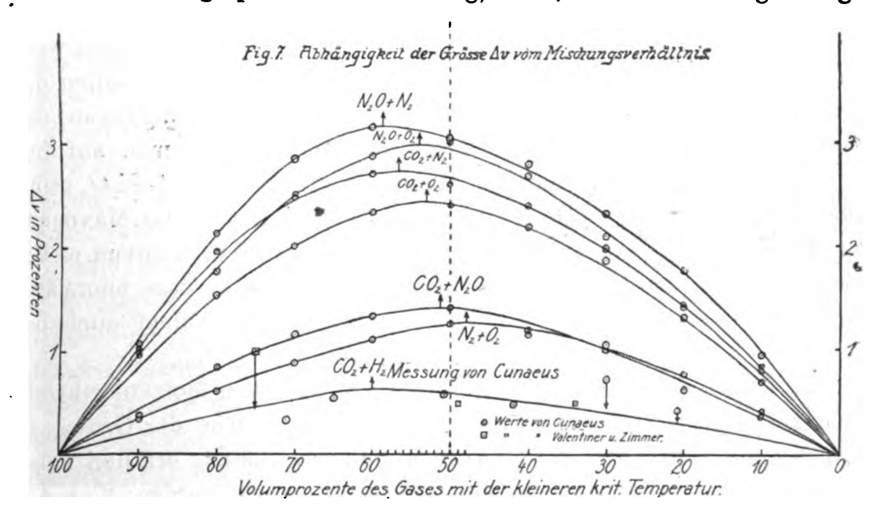


Fig. 7. Abhängigkeit der Grösse Δv vom Mischungsverhältnis.

Die Kurven sind so aufgetragen, dass auf der linken Seite der Zeichnung das Gas mit der kleineren kritischen Temperatur im Überschuss ist. Die Asymmetrie der Kurven kommt besonders in der Lage des Maximums von Δv zum Ausdruck, das durch einen Pfeil ↑ bezeichnet ist. Im allgemeinen liegt das Maximum stets auf der Seite, auf welcher das Gas mit der kleineren kritischen Temperatur im Überschuss ist, und zwar um so mehr, je mehr sich die beiden Komponenten der Mischungen in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden, wie aus der folgenden Tabelle IX hervorgeht.

Für die Höhe der Maxima gilt danach das gleiche wie für die Werte von Δv für 50%ige Mischungen. In die Zeichnung der Kurven und die Tabelle ist auch die Messung von Cunaeus an Mischungen

Tabelle IX.

Mischung	Differenz der krit. Temperatur	Maximum beträgt	Maximum liegt bei	Absolute kritische Temperatur von	
$CO_2 + H_2$	272	0·64 [1]	60 % H_2	CO_2 304	H_2 32
$N_2O + N_2$	186	3·175	58·7 % N_2	N_2O 310	N_2 124
$CO_2 + N_2$	180	2·73	56·7 „ N_2	CO_2 304	N_2 124
$N_2O + O_2$	156	3·00	54·0 „ O_2	N_2O 310	O_2 154
$CO_2 + O_2$	150	2·45	53·0 „ O_2	CO_2 304	O_2 154
$N_2 + O_2$	30	1·28	48·0 „ N_2	O_2 154	N_2 124
$CO_2 + N_2O$	6	1·425	51·3 „ CO_2	N_2O 310	CO_2 304

aus CO_2 und H_2 aufgenommen, die einzige, welche unter etwa gleichen Bedingungen ausgeführt worden ist und eine zur Zeichnung der Kurve ausreichende Zahl von Bestimmungen aufweist. Das Maximum von Δv dieser Mischung fügt sich in bezug auf seine Lage der Reihe der übrigen ein, nicht aber in bezug auf seine Grösse. Das letztere darf man wohl darauf zurückführen, dass der Wasserstoff in einem dem Verhalten der übrigen Gase entgegengesetzten Sinne (unter den Bedingungen der Messungen) vom Boyleschen Gesetz abweicht. Nimmt man auf den zu hohen, bereits besprochenen Wert von Δv für $CO_2 + N_2O$ keine Rücksicht, so ist nur noch eine Ausnahme vorhanden. Das Maximum der Mischung $N_2 + O_2$ sollte etwa bei 51 % N_2 liegen, während es bei 48 % gefunden wird. Dies legt die Annahme nahe, dass anormales Verhalten überhaupt nur bei $N_2 + O_2$ vorliegt und nicht auch bei $CO_2 + N_2O$ (vgl. S. 669).

Es sollen nunmehr die aus der v. d. Waalsschen Molekulartheorie binärer Gemische sich ergebenden Forderungen, welche die Grösse Δv in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis erfüllen muss, an den Resultaten der vorliegenden Messungen geprüft werden. Van der Waals erhält für den Wert von Δv aus seiner Theorie:

$$\Delta v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right],$$

worin a_1 und a_2, b_1 und b_2 die Attraktionskonstanten bzw. die vierfachen Volumina der Moleküle der beiden Komponenten der Mischung bedeuten, $a_{1.2}$ die Attraktionskonstante der gegenseitigen Anziehung der beiden verschiedenen Molekülgattungen und $b_{1.2}$ eine b_1 oder b_2 entsprechende neue Konstante der Mischung. x ist die Zahl der Moleküle des einen, $1-x$ des anderen Gases in der Mischung, wenn die Gesamtzahl der Moleküle gleich 1 gesetzt wird. Der Ausdruck in der

[1]) Valentiner u. Zimmer (a. a. O.) haben 1 % als maximalen Wert gemessen, bei etwa 75 % H_2.

eckigen Klammer stellt also für eine bestimmte Temperatur eine Konstante dar, und somit folgt, dass der Maximalwert von Δv für $x = 1/2$ erreicht werden, ferner, dass die Kurve für Δv symmetrisch verlaufen muss. Beide Forderungen werden weder durch die hier mitgeteilten Messungen noch durch die erwähnten, bereits früher von anderer Seite angestellten erfüllt, soweit sie sich an ihnen prüfen lassen[1]). Am besten ist die Übereinstimmung noch bei den Mischungen $N_2 + O_2$ und $CO_2 + N_2O$, die überhaupt geringe Werte von Δv aufweisen. Van der Waals hat auf diese Differenzen selbst schon hingewiesen. Der Grund dafür ist, dass der obige Ausdruck für Δv, der mittels verschiedener vereinfachender Annahmen erhalten wurde, nur als Grenzwert für unendliche Verdünnung aufzufassen ist. Eine genauere Berechnung liefert einen Ausdruck, der Asymmetrie verlangt, sich aber mangels geeigneter experimenteller Daten nicht näher prüfen lässt. Die Asymmetrie kann nach ihm nur klein sein, was völlig mit den Befunden dieser Arbeit übereinstimmt. Im Gegensatz dazu findet man aus den Bestimmungen von Kuenen an der Mischung $CH_3Cl + HCl$ das Maximum von Δv bei $x = 3/4$. Auch aus den Werten von Valentiner und Zimmer scheint eine starke Asymmetrie zu folgen, sofern man nicht in ihrer Messung bei 25 % CO_2 einen Fehler annehmen will.

Für $x = 1/2$ muss ferner nach v. d. Waals' Theorie ein $4/3$mal so grosser Wert von Δv gefunden werden, wie für $x = 1/4$ oder $3/4$. Berechnungen aus den Zahlen von Kuenen ergaben dafür[2]) aber ein grösseres Verhältnis, nämlich Werte zwischen 1·4 und 1·6 anstatt 1·33. Berechnet man dieses Verhältnis aus den hier erhaltenen Δv-Kurven, indem man mit x die Menge des Gases mit kleinerer kritischer Temperatur bezeichnet, so ergibt sich, dass die obige Forderung für $x = 3/4$ ziemlich genau erfüllt wird. Man erhält dafür:

Mischung:	$N_2O + N_2$,	$CO_2 + N_2$,	$N_2O + O_2$,	$CO_2 + O_2$,	$N_2 + O_2$,
$x = 3/4$:	1·22	1·21	1·35	1·35	1·64

Mischung:	$CO_2 + N_2O$,	$CO_2 + H_2$
$x = 3/4$:	1·4	1·33

hingegen sind die entsprechenden Werte für:

$x = 1/4$:	1·49	1·54	1·57	1·54	1·4	1·63	1·66

Sie liegen also zwischen 1·4 und 1·66, etwa ebenso wie die aus den Zahlen von Kuenen berechneten.

Die Berechnung der Brechung einer Mischung einmal unter der

[1]) v. d. Waals, Kontinuität usw. II. Teil.

[2]) Ebenda, S. 63.

Annahme, dass das Gesamtvolumen beim Mischen konstant bleibt und zweitens mit Rücksicht auf eine beim Mischen eintretende Volumänderung ergibt eine weitere zur Prüfung geeignete Beziehung. Für den ersten Fall erhält man, wenn das Volumen v ccm des einen Gases die Brechung B_1 ergibt und das gleiche Volumen des zweiten Gases B_2, für die Brechung einer Mischung aus $v(1-x)$ ccm des ersten und vx ccm des zweiten:

$$B_x = B_1(1-x) + B_2 x.$$

Ändert sich aber das Gesamtvolumen bei der Mischung um Δv, so wird die Brechung der Mischung:

$$B_x' = B_x \frac{v}{v + \Delta v}$$

werden. Setzt man:

$$B_x' = B_x + \Delta B_x,$$

so ergibt sich für $\frac{\Delta B_x}{B_x}$ der Wert $-\frac{\Delta v}{v + \Delta v}$ oder angenähert $-\frac{\Delta v}{v}$, und wenn man für Δv den Ausdruck:

$$\Delta v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right]$$

einführt, so folgt:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x} = -\frac{\Delta v}{v} = -\frac{x(1-x)}{v}\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right]$$

und hieraus:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x . x(1-x)} = \text{konst.}$$

v ist zwar für die verschiedenen Mischungen derselben Komponenten nicht völlig gleich, weicht aber doch stets nur sehr wenig von dem Mittelwert ab, der hier einzusetzen ist. Die Werte von $\frac{\Delta B_x}{B_x}$ kann man direkt aus Spalte 7 der Tabellen I. 4. bis VI. 4. (S. 664—667) entnehmen, die ja nichts anderes als diese Werte, mit 100 multipliziert, angeben. Bezeichnet x wieder die Menge des Gases mit der kleineren kritischen Temperatur, so erhält man folgende Tabelle für:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x . x(1-x)} \cdot 100.$$

Abgesehen davon, dass natürlich die Asymmetrie der Kurven eine völlige Konstanz gar nicht erwarten lässt, zeigt sich auch Tendenz zur Bildung eines Maximums. Immerhin ist eine gewisse Konstanz nicht zu verkennen, zumal bei den sechs ersten Mischungen.

Tabelle X.

x	N_2O+N_2	CO_2+N_2	N_2O+O_2	CO_2+O_2	N_2+O_2	CO_2+N_2O	CO_2+H_2
0·9	11·9	11·4	10·7	10·9	3·8	4·2	2·2
0·8	13·4	12·3	11·1	9·6	3·8	5·3	2·3
0·7	13·6	11·9	12·0	9·6	4·2	5·6	2·6
0·6	13·2	11·3	12·0	9·8	4·6	5·6	2·7
0·5	12·2	10·5	12·1	9·6	5·1	5·7	2·4
0·4	11·7	10·0	11·3	9·2	5·0	4·9	2·2
0·3	11·1	9·5	10·1	9·0	5·1	4·9	2·0
0·2	11·2	9·1	9·0	8·3	4·9	4·0	1·9
0·1	10·8	9·0	9·4	8·0	4·1	4·6	1·8

Im allgemeinen scheint sich aus diesen Ergebnissen für van der Waals' Molekulartheorie binärer Gemische dasselbe zu ergeben, was auch für die Theorie der einfachen Stoffe gilt, nämlich, dass sie die Erscheinungen ihrer Art nach sehr gut zu erklären vermag, quantitativ aber nicht völlig ausreicht.

Es sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, die gelegentlich der vorstehenden Messungen gemacht wurde, und die sich auf die Dispersion von Gasmischungen im Vergleich zu denen der Komponenten bezieht. Es wurde nämlich gefunden, dass die Dispersion der Mischungen in allen Fällen deutlich verschieden von der Summe der Dispersionen der Komponenten war. Während die Einstellung des Interferometers beispielsweise sowohl bei $100 - x\, CO_2$ als auch bei $x\, N_2$ deutlich war, erwiesen sich die Minima erster Ordnung im Falle der entsprechenden Mischung gefärbt. Besonders deutlich konnte die Erscheinung beobachtet werden, indem verschieden grosse Kölbchen unter gleichem Druck mit einer Mischung von etwa 59 % CO_2 und 41 % N_2 gefüllt und die Brechungen ihres Inhaltes gemessen wurden, wie es für reine Gase beschrieben worden ist. Bereits bei einer Brechung von 900 Tr. T. traten gefärbte Streifen auf. Die absoluten Mengen von CO_2 und N_2, die sich hierbei in der Kammer befinden, betragen nur etwa $^1/_2$, bzw. $^1/_5$ derjenigen, bei denen die Färbung der Streifen in den Kurven der reinen Gase auftritt. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die miteinander gemischten Gasmoleküle doch nicht völlig indifferent gegeneinander sind, sondern einer gewissen, für gewöhnlich nicht erkennbaren gegenseitigen Beeinflussung unterliegen, für deren Nachweis die Lichtinterferenzen genügend empfindlich sind. Ein näheres Eingehen auf diese Erscheinung verhinderte der Ausbruch des Krieges. Die Empfindlichkeit des Haber-Löweschen Gasinterferometers scheint übrigens zur quantitativen Bestimmung dieser Unterschiede zwischen additiv

berechneter und wahrer Dispersion von Gasmischungen gross genug zu sein, wenn man es in der beschriebenen Weise verwendet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine von kleinen Temperaturschwankungen im Versuchsraume unabhängige, sehr geringe Gasmengen benötigende optische Methode zur Messung der beim Mischen zweier Gase unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur auftretenden Volumänderung beschrieben.

2. Es wurde auf die Korrektionen hingewiesen, die bei dieser Methode an den Angaben des Haber-Löweschen Gasinterferometers anzubringen sind.

3. Es wurde die Art und Grösse der Volumänderung bestimmt und in Übereinstimmung mit den bisher veröffentlichten Messungen (von zwei nicht ganz zweifelsfreien abgesehen) bei allen Mischungen eine Volumzunahme gefunden. Untersucht wurden die Mischungen $N_2O + N_2$, $CO_2 + N_2$, $O_2 + N_2$, $CO_2 + N_2O$, $O_2 + N_2O$ und $O_2 + CO_2$.

4. Es wurden folgende Beziehungen zwischen der Volumänderung und der Natur der Mischung aufgefunden:

a) Die Volumänderung ist in der Regel um so beträchtlicher, je mehr sich die Komponenten einer Mischung in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden.

b) Die Volumzunahme ändert sich in unsymmetrischer Weise mit dem Mischungsverhältnis.

c) Das Maximum der Volumänderung tritt bei Überschuss des Gases mit der kleineren kritischen Temperatur ein.

d) Die maximale Volumänderung liegt um so näher beim Mischungsverhältnis 1 : 1, je ähnlicher sich die Komponenten einer Mischung sind.

5. Einige Folgerungen aus der Theorie binärer Gemische von van der Waals wurden an den Resultaten dieser Arbeit geprüft und qualitativ gut, quantitativ nicht völlig bestätigt gefunden.

6. Die Dispersion der Gasmischungen wurde merklich verschieden von der Summe der Dispersionen der Komponenten gefunden.

Jena, Mineralogisches Institut, Physikalisch-Chemisches Laboratorium,
August 1914.

Elementtabelle und Atomtabelle.

Von

Fritz Paneth.

(Eingegangen am 23. 2. 17.)

In den Begleitworten zur Atomgewichtstabelle für 1917 weist W. Ostwald darauf hin, dass „die in den letzten Jahren gemachten Entdeckungen über die Schwankungen der Atomgewichte bei den radioaktiven Elementen und ihren Verwandten eine grundsätzliche Überprüfung des Begriffs der Atomgewichte notwendig machen"[1]). Da eine Regelung dieser Angelegenheit durch die internationale Atomgewichtskommission in nächster Zeit wohl kaum zu erwarten steht, ist es vielleicht nicht unzweckmässig, inzwischen Änderungsvorschläge zur Diskussion zu stellen, und es sei darum gestattet anzugeben, welche Form die Atomgewichtstabelle erhalten würde, wenn man sich auf den vom Autor an anderer Stelle[2]) ausführlich begründeten Standpunkt stellt.

Es ist dort gezeigt worden, dass nach Entdeckung der Isotopie der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der chemischen Elemente nur dann aufrecht zu erhalten ist, wenn man die Definition des Begriffes Element so festlegt, dass es aus verschiedenen Arten von Atomen bestehen kann; dies ist gleichbedeutend mit der Aussage: Es gibt mehr Arten von Atomen als Elemente. Während bisher, d. h. vor Entdeckung der Isotopie, jede Atomgewichtstabelle zugleich eine Tabelle der chemischen Elemente war, ergibt sich demnach aus dem erwähnten Standpunkt die notwendige Folgerung, dass man künftig zwischen Atomtabellen und Elementtabellen unterscheiden muss.

Eine solche Aufspaltung der bisher einheitlichen Tabelle dürfte sich besonders auch deshalb empfehlen, weil dann die gegenwärtige Ansicht über den Aufbau der Elemente besser zum Ausdruck gebracht werden kann, als wenn wir von ihrem Atomgewicht und dessen Schwankungen reden. Wir wissen ja heute, dass die durch die Methoden der Atomgewichtsbestimmung gefundenen Zahlen — die wir

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 25 (1917).

[2]) Diese Zeitschr. **91**, 171 (1916). Anm. 2 auf S. 186 geht bereits kurz auf die vorliegende Frage ein.



mit Ostwald als „Verbindungsgewichte“ der Elemente bezeichnen wollen[1]) — in manchen Fällen von den Gewichten der einzelnen Atome durchaus verschieden sind. Ein Beispiel mag dies verdeutlichen. Beim gewöhnlichen Blei mit dem Verbindungsgewicht 207·2 spricht nichts gegen die Annahme, dass alle Atome das gleiche relative Gewicht besitzen; beim Uranblei (Verbindungsgewicht 206·0) können wir es sogar als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass Verbindungsgewicht und Atomgewicht zusammenfallen, denn bei den Radioelementen ist ein Gemischtsein aus Isotopen nicht anzunehmen, wenn sie sich in ihrer Strahlung einheitlich verhalten, und auch die Endprodukte der Reihen bestehen darum wohl nur aus einer Art von Atomen. Analog ist für reines Thorblei Atomgewicht und Verbindungsgewicht = 208 zu erwarten. Nun zeigt Blei aus Joachimsthaler Pechblende, in dem wir neben Uranblei auch gewöhnliches Blei vermuten, das Verbindungsgewicht 206·4, Blei aus einem Ceyloner Thorit, das Thorblei und etwas

[1]) Die Wahl des Wortes Verbindungsgewicht bedarf vielleicht einer näheren Begründung, da gegenwärtig darunter öfter der Zahlenwert des Äquivalentgewichtes als der des Atomgewichtes verstanden wird. Der Ausdruck stammt aus der Zeit der Reaktion gegen die Atomgewichte von Dalton und Berzelius und besass in den Augen seiner Vertreter (besonders L. Gmelin) den Vorzug, weniger hypothetisch zu sein. Doch liessen sich die Verbindungsgewichte ebensowenig wie die Wollastonschen Äquivalente auf rein experimentellem Wege eindeutig bestimmen und infolgedessen wurden die Bezeichnungen Äquivalent, Atomgewicht und Verbindungsgewicht nebeneinander für dieselben Begriffe gebraucht, bis durch das Auftreten von Laurent und Gerhardt die Termini Äquivalentgewicht, Atomgewicht und Molekulargewicht in ihrem klaren heutigen Sinn fixiert wurden. Ein Bedürfnis für den Ausdruck Verbindungsgewicht bestand nicht mehr, er blieb weiter ohne scharfe Definition und findet sich dementsprechend in der Folgezeit bei manchen Autoren gar nicht, während einzelne (z. B. V. v. Richter in seinem Lehrbuch der Anorganischen Chemie) ihn synonym mit Äquivalentgewicht, andere (z. B. Roscoe und Schorlemmer) synonym mit Atomgewicht gebrauchten. Dem letzteren Vorgang schloss sich, was die Übereinstimmung der Zahlenwerte betrifft, Ostwald an, als er einen „hypothesenfreien“ Ersatz für das Wort Atomgewicht suchte; er hat den Unterschied zwischen dem experimentell gefundenen Verbindungsgewicht und seiner Deutung als Atomgewicht stets betont, und es ist wichtig anzumerken, dass der tiefere Einblick in die Zusammensetzung der Materie, den wir der Radiumforschung verdanken, trotz der Bestätigung der Hauptzüge der Atomtheorie die Notwendigkeit einer solchen Unterscheidung von neuem erwiesen hat. Obwohl, wie oben auseinandergesetzt, die Gründe hierfür heute wesentlich andere sind, erscheint es darum angemessen, dem Ostwaldschen Sprachgebrauch zu folgen; um so mehr, als ein zweiter Ausdruck für Äquivalentgewicht vollständig entbehrlich ist, wenn man nicht allzu sehr den etymologischen Sinn von Äquivalenz im Auge behält und die Bezeichnung auch auf Gewichtsmengen ausdehnt, die sich miteinander verbinden.

Uranblei enthalten muss, das Verbindungsgewicht 207·8; im ersteren ist nach unseren heutigen Anschauungen kein einziges Bleiatom vom Gewicht 206·4, im letzteren keines vom Gewicht 207·8 vorhanden — wohl ein schlagender Beweis für den Unterschied von Atomgewicht und Verbindungsgewicht. — In den letzten Jahren war man gewohnt, unter dem Atomgewicht eines Elementes in erster Linie den experimentell ermittelten Wert zu verstehen; in diesem Sinne kann man davon sprechen, dass die Isotopie „Schwankungen" im Atomgewicht der Elemente aufgedeckt hat[1]). Korrekter aber wäre es wohl, nur von Schwankungen des Verbindungsgewichtes zu reden. Auch den Atomen eines „Mischelementes" kommt ja nur eine beschränkte Zahl konstanter Atomgewichtswerte zu, sein Verbindungsgewicht aber kann sich, da es sich bei unseren Analysen immer um eine ausserordentlich hohe Zahl von Atomen handelt, als arithmetisches Mittel dieser Atomgewichte zwischen den Grenzen des leichtesten und des schwersten Atoms stetig ändern, hierfür ist der Ausdruck „schwankend" daher ganz am Platze. Vom Atomgewicht eines Elementes sollte man eigentlich nur reden, wenn man weiss oder vermutet, dass ein „Reinelement" vorliegt; bei einem Mischelement sollte man nur vom „mittleren Atomgewicht" oder „Verbindungsgewicht" sprechen[2]).

Ein dritter Grund endlich, der die Aufstellung getrennter Tabellen für Elemente und Atome empfiehlt, liegt darin, dass hierdurch auch eine natürliche Scheidung zwischen experimentell gefundenen und nur indirekt errechneten Werten möglich wird. Die ersteren wären, dem empirischen Gepräge der Begriffe Element und Verbindungsgewicht entsprechend, in die Elementtabelle, die letzteren in die auf Grund weitergehender Hypothesen aufgestellte Atomtabelle einzusetzen. Die internationale Atomgewichtstabelle zeigt in Hinsicht darauf, ob auch theoretische Werte aufgenommen werden sollen, eine gewisse Unentschiedenheit, wie aus folgenden zwei Beispielen hervorgeht. Die Radiumemanation wurde im Jahre 1912 unter der Bezeichnung „Niton" eingeführt; der als ihr Atomgewicht mitgeteilte Wert besass von Anfang an einen Zwittercharakter, indem man zwar die Ausführung einer experimentellen Bestimmung als Vorbedingung für die Aufnahme in

[1]) Diese Ausdrucksweise ist auch in der oben zitierten Arbeit des Verfassers beibehalten, doch möchte er die hier entwickelte strengere jetzt vorziehen.

[2]) Z. B. wäre auf die Frage nach dem Atomgewicht des Bleis zu antworten: Gewöhnliches Blei hat das Atomgewicht 207·2, doch gibt es mehrere Arten von Blei mit verschiedenen Atomgewichten; das Verbindungsgewicht des Bleis kann daher schwanken.



die Tabelle ansah, aber nicht den hierbei tatsächlich gefundenen Wert (ungefähr 223), sondern den aus dem Atomgewicht des Radiums berechneten (226·4 — 4·0 = 222·4) einsetzte. Dieses Schwanken zwischen verschiedenen Prinzipien führte in seiner Folge dazu, dass für das Jahr 1916 auf Grund neuer Analysen zwar das Atomgewicht des Radiums in 226·0 korrigiert wurde, „Niton" aber weiter als 222·4 geführt wird, was nun weder experimentell noch theoretisch begründet ist. Wenn man die Radiumemanation erwähnen will, so muss man den Wert $Ra - He = 222{\cdot}0$ (oder bloss 222, s. w. u.) angeben; warum bleibt aber dann z. B. die ebenso sichere Zahl für Polonium $RaG + He = 210{\cdot}0$ unberücksichtigt? — Ebenso schwer ist bei der jetzigen Fassung der Tabelle die Entscheidung einer anderen Frage: für das Jahr 1916 gab die Kommission für Blei nur den Wert 207·2 an, fügte aber die Bemerkung hinzu, dass „das Radiumblei ein veränderliches Atomgewicht besitzt und dass das einheitliche bestimmte Metall noch erst isoliert werden muss". Die Kommission schien also geneigt, es nach der Isolierung in die Tabelle aufzunehmen; welches Kriterium soll aber für die gelungene Isolierung gelten? Es ist kaum ein anderes denkbar, als Übereinstimmung mit der Theorie. Warum aber wird dann nicht gleich der theoretische Wert anerkannt? Bei unserem Vorschlag, experimentelle und theoretische Werte verschiedenen Tabellen zuzuweisen, verschwinden diese Schwierigkeiten.

Eine Tabelle der Elemente und ihrer Verbindungsgewichte würde nach dem Gesagten in allen praktischen Zwecken die bisherige Atomgewichtstabelle vollständig vertreten; sie würde sich nur dadurch von ihr unterscheiden, dass die Edelgase, die keine Verbindungen bilden, hier nicht aufgenommen und bei Blei und Thorium die experimentell festgestellten Schwankungen ihrer Verbindungsgewichte in irgendeiner Form zum Ausdruck gebracht wären. Sie hätte nur empirisch ermittelte Werte zu berücksichtigen und auf die Frage der verschiedenen Atomarten eines Elementes gar nicht einzugehen[1]).

Wenn man auch unsere gegenwärtigen Ansichten über die einzelnen Atome übersichtlich zusammenstellen will, so muss das in einer eigenen Atomgewichtstabelle geschehen. Diese würde keine schwankenden Werte, sondern lauter Konstanten enthalten; sie würde wesentlich mehr Glieder umfassen als die Elementtabelle und darunter auch

[1]) Nebenbei sei bemerkt, dass auch bei allen Darstellungen des periodischen Systems nur das Verhältnis der Elemente zueinander zum Ausdruck gebracht werden soll; verschiedene Versuche, auch Isotope unterzubringen, scheinen uns dem chemischen Sinn und Zweck des Systems nicht zu entsprechen.



zahlreiche, die nicht direkt bestimmt, sondern errechnet worden sind. Die Sicherheit unserer Kenntnis vom Gewicht der Atome ist auf Grund der Überlegungen der Zerfallstheorie bei allen Gliedern der Uran-Radium- und der Thoriumreihe genügend hoch, obwohl nur bei Uran, Thor, Thor-Ionium, Radium und verschiedenen Bleiarten direkte Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt werden konnten; Actinium und seine Abkömmlinge dagegen könnten mangels zuverlässiger Atomgewichtsbestimmungen noch nicht aufgenommen werden.

Wir geben nachstehend in der üblichen alphabetischen Reihenfolge der Symbole eine Tabelle der Verbindungsgewichte der Elemente und eine Atomgewichtstabelle, die nach den hier skizzierten Grundsätzen zusammengestellt sind. Bezüglich der Auswahl für die Elementtabelle kann kaum eine Meinungsverschiedenheit bestehen; erwähnt sei, dass in manchen Lehrbüchern auch den Edelgasen ein Verbindungsgewicht zuerkannt wird; uns scheint es indessen konsequenter, die Aufstellung einer eigenen Atomtabelle zugleich dazu zu verwenden, die Edelgase dorthin zu verweisen, was um so leichter geschehen kann, als ihre Wichtigkeit für den praktischen Chemiker nur gering ist. — Bei den Atomgewichten könnte eine sehr strenge Auffassung fordern, nur jene anzuführen, bei denen wir sicher sein können, ein Reinelement, nicht ein Gemisch von Isotopen, analysiert zu haben; dadurch würde die Tabelle auf die radioaktiven Substanzen und ihre Endprodukte und auf jene inaktiven Elemente beschränkt, die mittels der Methode der positiven Strahlen untersucht und als einheitlich befunden worden sind. Um aber die Folgerungen der Isotopenlehre nicht unnötig radikal durchzuführen, halten wir es für zweckmässiger, in allen jenen Fällen, wo die Gleichsetzung des hypothetischen Atomgewichts mit dem Verbindungsgewicht die einfachste Annahme ist, den betreffenden Zahlenwert in die Tabelle aufzunehmen. Dies trifft zunächst einmal bei sämtlichen Elementen zu, bei denen Schwankungen ihrer Verbindungsgewichte noch nicht beobachtet worden sind. Aber auch bei den Elementen, bei denen bisher eine solche Feststellung gelungen ist, dürfen wir bestimmte Atomgewichtswerte als die wahrscheinlichsten ansehen; beim Blei sowohl wie beim Thorium ist der normale Wert des Verbindungsgewichts so überwiegend häufig, dass sehr viel dafür spricht, darin die Äusserung einer eigenen Atomart zu erblicken, während andererseits für die Abweichungen bei Material, das aus Uran- oder Thor-haltigen Gesteinen stammt, die Radiochemie in den feststehenden Atomgewichten von Radium *G*, Thorium *D* und Ionium eine überzeugende Erklärung gibt. Nur wenn wir einmal bei einem Element

Schwankungen des Verbindungsgewichts finden sollten, ohne dass einzelne Werte sichtlich bevorzugt oder auf theoretischem Wege als die wahrscheinlichsten Atomgewichte zu erschliessen sind, dann müsste dieses Element so lange aus der Tabelle fortbleiben, als wir nichts über seine Atomarten aussagen können. Aus der Elementtabelle aber würde es selbstverständlich deswegen nicht verschwinden; hier sind niemals so spezielle Überlegungen anzustellen, und gerade in der Ausschaltung aller einem so neuen Gebiet notwendig anhaftenden Unsicherheiten aus der für den praktischen Gebrauch bestimmten Elementtabelle möchten wir einen Hauptvorteil der vorgeschlagenen Tabellentrennung sehen.

Verbindungsgewichte der Elemente.

Ag	Silber	107·88	*Na*	Natrium	23·00
Al	Aluminium	27·1	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodym	144·3
Au	Gold	197·2	*Ni*	Nickel	58·68
B	Bor	11·0	*O*	Sauerstoff	16·00
Ba	Barium	137·37	*Os*	Osmium	190·9
Be	Beryllium	9·1	*P*	Phosphor	31·04
Bi	Wismut	208·0	***Pb***	**Blei; normal**	**207·20**
Br	Brom	79·92		Schwankungen bis	206·0
C	Kohlenstoff	12·005		und bis	207·8
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·40	*Pr*	Praseodym	140·9
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·0
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Caesium	132·81	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·06
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium	167·7	*Sc*	Scandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen	55·84	*Sm*	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·9	*Sn*	Zinn	118·7
Gd	Gadolinium	157·3	*Sr*	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·5	*Ta*	Tantal	181·5
H	Wasserstoff	1·008	*Tb*	Terbium	159·2
Hg	Quecksilber	200·6	*Te*	Tellur	127·5
Ho	Holmium	163·5	***Th***	**Thor; normal**	**232·1**
In	Indium	114·8		Schwankungen bis	231·5
Ir	Iridium	193·1	*Ti*	Titan	48·1
J	Jod	126·92	*Tl*	Thallium	204·0
K	Kalium	39·10	*Tu*	Thulium	168·5
La	Lanthan	139·0	*U*	Uran	238·2
Li	Lithium	6·94	*V*	Vanadium	51·0
Lu	Lutetium	175·00	*W*	Wolfram	184·0
Mg	Magnesium	24·32	*Y*	Yttrium	88·7
Mn	Mangan	54·93	*Yb*	Ytterbium	173·5
Mo	Molybdän	96·0	*Zn*	Zink	65·37
N	Stickstoff	14·01	*Zr*	Zirkonium	90·6

Atomgewichte.

Ag	Silber	107·88	*Pb*	Gewöhnliches Blei	207·20
Al	Aluminium	27·1	*Pd*	Palladium	106·7
Ar	Argon	39·88	*Pr*	Praseodym	140·9
As	Arsen	74·96	*Pt*	Platin	195·2
Au	Gold	197·2	*Ra*	Radium	226·0
B	Bor	11·0	*Ra A*	„ A	218
Ba	Barium	137·37	*Ra B*	„ B	214
Be	Beryllium	9·1	*Ra C*	„ C	214
Bi	Wismut	208·0	*Ra C'*	„ C'	214
Cr	Brom	79·92	*Ra C''*	„ C''	210
B	Kohlenstoff	12·005	*Ra D*	„ D	210
Ca	Calcium	40·07	*Ra E*	„ E	210
Cd	Cadmium	112·40	*Ra Em*	„ Emanation	222
Ce	Cerium	140·25	*Ra F*	„ F (Polonium)	210
Cl	Chlor	35·46	*Ra G*	„ G	206
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rd Th*	Radiothor	228
Cs	Caesium	132·81	*Rh*	Rhodium	102·9
Cu	Kupfer	63·57	*Ru*	Ruthenium	101·7
Dy	Dysprosium	162·5	*S*	Schwefel	32·06
Er	Erbium	167·7	*Sb*	Antimon	120·2
Eu	Europium	152·0	*Sc*	Scandium	44·1
F	Fluor	19·0	*Se*	Selen	79·2
Fe	Eisen	55·84	*Si*	Silicium	28·3
Ga	Gallium	69·9	*Sm*	Samarium	150·4
Gd	Gadolinium	157·3	*Sn*	Zinn	118·7
Ge	Germanium	72·5	*Sr*	Strontium	87·63
H	Wasserstoff	1·008	*Ta*	Tantal	181·5
He	Helium	4·00	*Tb*	Terbium	159·2
Hg	Quecksilber	200·6	*Te*	Tellur	127·5
Ho	Holmium	163·5	*Th*	Gewöhnliches Thor	232·1
In	Indium	114·8	*Th A*	Thorium A	216
Io	Ionium	230	*Th B*	„ B	212
Ir	Iridium	193·1	*Th C*	„ C	212
J	Jod	126·92	*Th C'*	„ C'	212
K	Kalium	39·10	*Th C''*	„ C''	208
Kr	Krypton	82·92	*Th D*	„ D	208
La	Lanthan	139·0	*Th Em*	„ Emanation	220
Li	Lithium	6·94	*Th X*	„ X	224
Lu	Lutetium	175·00	*Ti*	Titan	48·1
Mg	Magnesium	24·32	*Tl*	Thallium	204·0
Mn	Mangan	54·93	*Tu*	Thulium	168·5
Mo	Molybdän	96·0	*U I*	Uran I	238·2
M Th 1	Mesothor 1	228	*U II*	„ II	234
M Th 2	Mesothor 2	228	$U\ X_1$	„ X_1	234
N	Stickstoff	14·01	$U\ X_2$	„ X_2 (Brevium)	234
Na	Natrium	23·00	*U Y*	„ Y	234
Nb	Niobium	93·5	*V*	Vanadium	51·0
Nd	Neodym	144·3	*W*	Wolfram	184·0
Ne	Neon	20·2	*X*	Xenon	130·2
Ni	Nickel	58·68	*Y*	Yttrium	88·7
O	Sauerstoff	16·00	*Yb*	Ytterbium	173·5
Os	Osmium	190·9	*Zn*	Zink	65·37
P	Phosphor	31·04	*Zr*	Zirkonium	90·6

Betreffs der Symbole der Radioelemente ist noch keine Vereinbarung getroffen worden; die hier verwendeten (z. B. *RaF* statt *Po*

für Polonium) empfehlen sich der alphabetischen Kontinuität wegen; in der Bezeichnung der *C*-Produkte sind wir dem Vorschlag von Meyer und Schweidler[1]) gefolgt. Bei den Atomgewichten der Folgeprodukte von *U*, *Ra* und *Th* ist eine exakte Berechnung der Dezimale nicht möglich, wie die geringe Unstimmigkeit zwischen der Differenz *U*—*Ra* = 12·2 und dem berechneten Wert 3 . 4·0 = 12·0 beweist; um jede willkürliche Entscheidung zu vermeiden, wurden sie daher nur mit ganzen Stellen eingesetzt. Da die Unbestimmtheit nicht mehr als 1 bis 2 Einheiten der ersten Dezimale beträgt, könnte man freilich nach dem bei den anderen Atomgewichten geltenden Prinzip auch die Anführung einer unsicheren Dezimale rechtfertigen und dadurch deutlich machen, dass diese Atomgewichte mit nicht geringerer Genauigkeit bekannt sind, als die Mehrzahl der übrigen. Die Zahlenwerte der Verbindungsgewichte sind der internationalen Tabelle entnommen, nur bei Thor wurde wegen des Zusammenhanges mit den anderen von Hönigschmid an Radioelementen ausgeführten Bestimmungen der von diesem angegebene Wert gewählt[2]). — Von der Besprechung weiterer Einzelheiten, die aus den Tabellen unmittelbar ersichtlich sind, kann wohl abgesehen werden; zur Erleichterung des Vergleichens sind die unterscheidenden Stellen fett gedruckt.

Zusammenfassung.

Es wird aus drei Gründen — weil es mehr Atomarten gibt als Elemente, weil das Verbindungsgewicht eines Elements in gewissen Fällen mit dem Gewicht seiner Atome nicht zusammenfällt, und weil für zahlreiche gut gesicherte Atomgewichte keine experimentelle Bestätigung gegeben werden kann — der Vorschlag gemacht, für die experimentell ermittelten Verbindungsgewichte eine Elementtabelle, für die theoretischen Atomgewichte eine Atomtabelle aufzustellen.

---

[1]) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916, S. 16.

[2]) O. Hönigschmid, Monatsh. f. Chemie **37**, 305 (1916).

Über die grössten Schwankungen bei Blei vgl. ebenda **36**, **355** (**1915**); Proc. Amer. Acad. Sc. **2**, 505 (1916) und Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, **161** (1917); bei Thorium Monatsh. f. Chemie **37**, 335 (1916).

Wien, Institut für Radiumforschung.

Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente.

Von

Emil Kohlweiler-Stuttgart.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 17.)

1. Regelmässigkeiten betreffend die Perioden der Radioelemente derselben Zerfallsreihe.

Herrn Fajans ist es bekanntlich gelungen, eine gesetzmässige Beziehung zwischen Atomgewicht und mittlerer Lebensdauer der Glieder einer Plejade aufzufinden. Diese Fajanssche Regel, die fast ausnahmslose Gültigkeit besitzt, besagt, dass die α-Strahlen emittierenden Elemente ein und derselben Plejade eine um so grössere Periode besitzen, je grösser ihr Atomgewicht ist, während bei den Isotopen mit β-Strahlung die Perioden mit abnehmenden Atommassen wachsen.

Eine ähnliche, sehr weitgehende Regelmässigkeit herrscht nun auch innerhalb jeder der drei Zerfallsreihen, und zwar macht sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Atommasse, Valenz und Stabilität der einzelnen Deszendenten mit gleicher Strahlung bemerkbar, welche Behauptung ich im folgenden an Hand des Materials der Tabellen 1—7 zu belegen versuchen werde.

Am deutlichsten zeigt sich der erwähnte Zusammenhang bei den α-Strahlen emittierenden Radioelementen. In bezug auf diese gilt, dass in jeder Zerfallsreihe mit dem Atomgewicht auch die mittlere Lebensdauer der geradwertigen α-Strahler abnimmt. Tabelle 1, die als Beleg hierfür dienen möge, enthält sämtliche geradwertigen Deszendenten der Uranium-, Thorium- und Aktinium-Reihe in ihrer Zerfallsordnung mit beigesetzter Valenz (Gruppe im periodischen System), Atommasse und mittlerer Lebensdauer. Eine merkliche Ausnahme von der obigen Regel macht nur das Radium F, das auch der von Herrn Fajans entdeckten Regelmässigkeit nicht folgt. Eine kleinere Unstimmigkeit zeigt sich ausserdem bei Aktinium C_1, das unter Emission von

β-Teilchen aus dem dual zerfallenden Aktinium C entsteht. Doch dürfte diese letztere Ausnahme nicht so schwerwiegend sein, da es sich bei den Perioden von Aktinium C_1 und dem vorausgehenden Aktinium A um sehr kleine Grössen handelt, bei deren Ermittlung leicht ein geringer Fehler mit unterlaufen sein konnte. Im übrigen zeigt Tabelle 1 evident, dass innerhalb jeder der drei Zerfallsreihen die Änderung von Atommasse und Stabilität der geradwertigen α-Strahler gleichsinnig erfolgt.

Da in jeder Zerfallsreihe sämtliche α-Strahler mit Ausnahme des α-Strahlen aussendenden Teiles der dual zerfallenden C-Glieder geradwertig sind, kann die erwähnte Regelmässigkeit zwischen Atommasse und Periode statt auf die geradwertigen α-Strahlen emittierenden Deszendenten auch auf die α-Strahler mit einfacher Transformation beschränkt werden.

Tabelle 1.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht (abgerundet)	Mittlere Lebensdauer
Uran 1	VI	238	8000000000 Jahre
Uran 2	VI	234	3000000 „
Ionium	IV	230	300000 „
Radium	II	226	2500 „
Emanation	0	222	5·57 Tage
Radium A	VI	218	4·3 Minuten
Radium C_1	VI	214	10^{-6} Sekunden
Radium F	VI	210	202 Tage
Thor	IV	232	20000000000 Jahre
Radiothor	IV	228	2·9 „
Thor X	II	224	5·35 Tage
Emanation	0	220	76 Sekunden
Thor A	VI	216	0·203 „
Thor C_1	VI	212	10^{-11} „
Radioaktinium	IV	226 (?)	28·1 Tage
Aktinium X	II	222	15 „
Emanation	0	218	5·6 Sekunden
Aktinium A	VI	214	0·0029 „
Aktinium C_1	VI	210	0·003 „

Atome, die bei ungerader Wertigkeit eine α-Strahlung aufweisen, besitzen also nur die C-Glieder der Gruppe V des periodischen Systems. Da nun die Produkte der β-Strahlen sendenden Atome der C-Glieder wieder α-Partikelchen emittieren, haben wir in jeder Zerfallsreihe zwei α-Strahler mit gleicher Atommasse aber verschiedenem Elektronengehalt (verschiedener Wertigkeit). Dabei haben in allen drei

Fällen die Deszendenten mit der kleineren Valenz, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die α-Strahler mit ungerader Wertigkeit, die grössere Periode. Die ausnahmslose Gültigkeit dieser Regel, die auch ein Ausdruck der grossen Analogie zwischen den drei Zerfallsreihen ist, wird aus Tabelle 2 ersichtlich, und darf meines Ermessens nach deshalb um so höher eingeschätzt werden, als in der Aktiniumreihe Haupt- und Nebenreihe des dualen Zerfalls im Vergleich mit der Uran- und Thorreihe vertauscht erscheinen: Während Aktinium C hauptsächlich unter Emission von α-Strahlen zerfällt, bildet sich sowohl in der Thor- als auch in der Uranreihe die Hauptreihe unter Aussendung von β-Teilchen.

Jedoch nicht nur im Vergleich mit den geradwertigen C_1-Gliedern (Gruppe VI), sondern auch im Vergleich mit den ebenfalls geradwertigen A-Gliedern (ebenfalls Gruppe VI) zeigen die ungeradwertigen „C-α-Strahler" (Gruppe V) längere Perioden, was aus Tabelle 3 hervorgeht.

Mit C_α ist im folgenden die unter Emission von α-Strahlen erfolgende Umwandlung der C-Glieder bezeichnet; die „C-Atome" mit β-Strahlung seien C_β benannt.

Tabelle 2.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Radium C_α	V	214	65 Tage
Radium C_1	VI	214	10^{-6} Sekunden
Thor C_α	V	212	3·78 Stunden
Thor C_1	VI	212	10^{-11} Sekunden
Aktinium C_α	V	210	3·1 Minuten
Aktinium C_1	VI	210	0·003 Sekunden

Tabelle 3.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Radium C_α	V	214	65 Tage
Radium A	VI	218	4·3 Minuten
Thor C_α	V	212	3·78 Stunden
Thor A	VI	216	0·203 Sekunden
Aktinium C_α	V	210	3·1 Minuten
Aktinium A	VI	214	0·0029 Sekunden

Fassen wir das bisher Gefundene zusammen, so lässt sich sagen, dass in jeder Zerfallsreihe die α-Strahler, die bei gerader Valenz die grösste Atommasse besitzen, auch die grösste Periode zeigen

(Tabelle 1), während von den α-Strahlern, deren Wertigkeiten unmittelbar aufeinander folgen, derjenige die grössere Periode aufweist, der die kleinere Valenz hat, gleichgültig, ob die Atommassen gleich (Tabelle 2) oder verschieden (Tabelle 3) sind.

Bei α-Strahlern, deren Wertigkeit um eine Einheit differiert, besitzt also das Element mit der kleineren Valenz die grössere Periode. Genau ebenso verhält es sich bei den Gliedern mit β-Strahlung: Von zwei direkt aufeinander folgenden „β-Strahlentransformationen" vollzieht sich die erste und mithin die, deren Glied die kleinere Valenz besitzt, langsamer als die andere, hat also eine grössere Periode. Tabelle 4, die das diesbezügliche Belegmaterial enthält, zeigt, dass von dieser Regelmässigkeit nur Aktinium C eine Ausnahme macht. Da dies aber die einzige Unstimmigkeit ist, dürfte die angeführte Beziehung zwischen Valenz und Periode zweier unmittelbar aufeinander folgenden β-Strahler mehr als blosser Zufall sein, zumal die Daten des Aktinium C nur berechnete sind, und auch infolge des komplizierten, die genaue Beobachtung sehr erschwerenden, dualen Zerfalles dieses Gliedes keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit und Gültigkeit haben.

Tabelle 4.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran X_1	IV	234	35·5 Tage
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium B	IV	214	38·5 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 Minuten
Radium D	IV	210	24 Jahre
Radium E	V	210	7·25 Tage
Mesothor 1	II	228	7·9 Jahre
Mesothor 2	III	228	8·9 Stunden
Thor B	IV	212	15·3 Stunden
Thor C_β	V	212	121·5 Minuten
Aktinium B	IV	210	52·1 Minuten
Aktinium C_β	V	210	30 Stunden

β-Strahler mit gleichem Atomgewicht besitzen demnach bei höherer Valenz kleinere Perioden. Es zeigen aber auch die β-Strahler mit verschiedenen Atommassen einen gewissen Zusammenhang, derart, dass sowohl die geradwertigen β-Strahler als auch die β-Strahlen emittierenden Glieder mit ungerader Valenz je unter sich und in derselben Zerfallsreihe bei höherem Atomgewicht grössere Pe-

rioden besitzen. Tabelle 5 bestätigt dies für die geradwertigen, Tabelle 6 für die ungeradwertigen β-Strahler. Von den ersteren macht nur Radium D eine Ausnahme von der Regel, während im Fall der β-Strahler mit ungerader Valenz die Uranreihe diese Regelmässigkeit nicht befolgt. Diese Ausnahmen sind jedoch nur scheinbare Ausnahmen, die eine kleine Einschränkung der obigen Regel erfordern, und auf die Kollision dieser mit der Fajansschen Regel zurückzuführen sind. Folgen nämlich isotope β-Strahler aufeinander, so nimmt die Periode mit abnehmendem Atomgewicht nicht ebenfalls ab, sondern zu, gemäss der von Herrn Fajans aufgestellten Regel. Die von mir aufgefundene Regelmässigkeit gilt somit nur für nichtisotope β-Strahler, und unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes bildet nur Uran X_2 eine Ausnahme. (Vgl. hiermit jedoch folgenden Abschnitt.)

Tabelle 5.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran X_1	IV	234	35·5 Tage
Radium B	IV	214	38·5 Minuten
Radium D	IV	210	24 Jahre
Mesothor 1	II	228	7·9 Jahre
Thor B	IV	212	15·3 Stunden

Tabelle 6.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Mesothor 2	III	228	8·9 Stunden
Thor C_β	V	212	2·02 „
Thor D	III	208	4·5 Minuten
Aktinium	III	226	30 Jahre
Aktinium C_β	V	210	30 Stunden
Aktinium D	III	206	7·4 Minuten
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 „
Radium C_2	III	210	1·9 „
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 „
Radium E	V	210	7·25 Tage

In bezug auf die chemischen Analogone — Elemente mit derselben Valenz; Elemente, die zwar nicht derselben Plejade, aber derselben Gruppe angehören — in bezug auf diese gleichwertigen Elemente kann

noch erwähnt werden, dass sie sich einigermassen ebenso verhalten wie die gleichwertigen Elemente derselben Plejade, wie die chemischen Isotope. Bei den α-Strahlen emittierenden Elementen stimmt diese Regel sehr gut: Die Elemente mit dem höheren Atomgewicht haben auch die grössere Lebensdauer. Aber leider bieten die Zerfallsreihen nur ein Beispiel als Beleg hierfür, da nur Gruppe VI des periodischen Systems sowohl in dessen letzter als auch in dessen vorletzter Reihe α-Strahler aufweist. Bei den β-Strahlern scheint es zunächst, als ob nur die Glieder der Gruppe V der Regel für isotope β-Strahler folgen würden: Das Element der letzten Reihe des periodischen Systems, Uran X_2, hat bei höherem Atomgewicht eine kürzere Periode als die Analogone der vorletzten Reihe, Aktinium C, Radium E usw. Betrachtet man jedoch sämtliche Isotope mit β-Strahlung, also jede Plejade, als ein Ganzes, so gilt allgemein, dass die Plejade, die von zwei analogen (derselben Gruppe angehörigen) Plejaden den niedereren Atomgewichtsdurchschnitt hat, das Glied mit der grössten Periode besitzt. Dagegen können Isotope dieses Elementes mit der grössten Periode kleinere Perioden besitzen als Vertreter der analogen Plejade mit dem höheren Atomgewicht. So hat Radium D (Glied der Plejade der Gruppe IV in der vorletzten Reihe des periodischen Systems) bei kleinerem Atomgewicht eine grössere mittlere Lebensdauer als das analoge Uran X_1; aber das Isotop des Radium D, Radium B, besitzt eine kleinere Periode als der analoge β-Strahler Uran X_1 mit seinem höheren Atomgewicht. Die gleiche Regel, die also für chemisch isotope Elemente gilt, gilt somit auch für chemisch analoge Elemente, mit der Einschränkung, dass zwar nicht alle β-Strahler einer Plejade bei niedereren Atomgewichten auch grössere Perioden besitzen als die β-Strahler der analogen Plejade (als das analoge Element) mit ihren höheren Atomgewichten, dass dagegen das Element mit der grössten Lebensdauer stets der Plejade angehört, deren Isotope die niedereren Atomgewichte haben. In Tabelle 7 sind Beispiele für diese Tatsache angeführt. Die Perioden der stabilen Glieder der in Betracht kommenden Gruppen sind als unendlich angenommen; die in Klammern gesetzten Werte gelten für den Fall, dass diese Elemente nur scheinbar stabil und inaktiv sein, in Wirklichkeit aber sehr langsam zerfallen sollten. Strahlenlose Elemente sind (wie auch bei der Fajansschen Regel) den β-Strahlern zuzurechnen.

Sehr beachtenswert ist ferner die Tatsache, dass die drei Zerfallsreihen in bezug auf die Verhältnisse der Perioden ihrer Deszendenten drei sehr gut korrespondierende Reihen bilden. Ein Vergleich der Ta-

Tabelle 7.

Radioelemente	Gruppe im period. System		Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran 1	VI	letzte Reihe	238	8000000000 Jahre
Uran 2	VI		234	3000000 Jahre
Radium *F*	VI	vorletzte Reihe	210	202 Tage
Radium *A*	VI		218	4·3 Minuten
Radium C'_1	VI		214	10^{-6} Sekunden
Thor *A*	VI		216	0·203 „
Thor C_1	VI		212	10^{-11} „
Aktinium *A*	VI		214	0·0029 „
Aktinium C_1	VI		210	0·003 „
Uran X_2	V	letzte Reihe	234	1·6 Minuten
Aktinium C_β	V	vorletzte Reihe	210	30 Stunden
Thor C_β	V		212	121·5 Minuten
Radium C_β	V		214	28·1 „
Radium *E*	V		210	7·25 Tage
Uran X_1	IV	letzte Reihe	234	35·5 Tage
Radium *B*	IV	vorletzte Reihe	214	38·5 Minuten
Radium *D*	IV		210	24 Jahre
Thor *E*	IV		208	∞ ($^1/_4 \cdot 10^8$ Jahre)
Radium *G*	IV		206	∞ ($^1/_4 \cdot 10^9$ Jahre)
Aktinium	III	letzte Reihe	226	30 Jahre
Mesothor 2	III		228	8·9 Stunden
Radium C_2	III	vorletzte Reihe	210	1·9 Minuten
Thor *D*	III		208	4·5 „
Aktinium *D*	III		206	7·4 „
Thallium	III		204	∞

bellen 8, 9 und 10, die die Radioelemente jeder Zerfallsreihe in ihrer Zerfallsordnung nebst Wertigkeit (Gruppe im periodischen System), Atommasse, Periode und Verhältnis der Perioden zweier aufeinander folgenden Glieder in abgerundeten Zahlen enthalten, zeigt dies evident. Die in den genannten Tabellen in eckigen Klammern gesetzten Verhältnisse ergeben sich, wenn bei den *C*-Gliedern die ebenfalls in eckigen Klammern stehenden Perioden der β- bzw. der α-Strahlentransformation berücksichtigt werden, statt der Periode der dual zerfallenden *C*-Glieder. Die in runde Klammern gesetzten Werte sind die ungefähren Perioden der betreffenden Radioelemente, falls diese eine Aktivität besitzen sollten, deren Intensität sich als zu schwach unseren Beobachtungs- und Nachweismethoden entzöge.

Zunächst zeigen die Tabellen 8 bis 10 wie auch sämtliche vorhergehenden Tabellen 1 bis 7, dass die Änderung der Atomgewichte (die

Tabelle 8.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Uran 1	VI *B*	238	8000000000 Jahre	$8 . 10^{10}$
	Uran X_1	IV	234	35·5 Tage	$32 . 10^{8}$
	Uran X_2	V *B*	234	1·6 Minuten	10^{-11}
	Uran 2	VI *B*	234	3000000 Jahre	10
	Ionium	IV	230	300000 „	120
	Radium	II *A*	226	2500 „	$16 . 10^{4}$
	Emanation	0	222	5·57 Tage	$18 . 10^{2}$
	Radium *A*	VI *A*	218	4·3 Minuten	10^{-1}
	Radium *B*	IV	214	38·5 „	1·4 [1·4]
Hauptreihe	Radium *C* [C_β]	V *A*	214	28·5 Minuten [28·5 Min.]	$17 . 10^{8}$ [$17 . 10^{8}$]
Hauptreihe	Radium C_1	VI *A*	214	10^{-6} Sekunden	10^{-15}
Hauptreihe	Radium *D*	IV	210	24 Jahre	1200
Hauptreihe	Radium *E*	V *A*	210	7·25 Tage	0·03
Hauptreihe	Radium *F*	VI *A*	210	202 „	0 ($2 . 10^{-9}$)
Hauptreihe	Radium *G*	IV	206	∞ $\left(\frac{10^9}{4}\right.$ Jahre$\left.\right)$	
	Radium *B*	IV	214	38·5 Minuten	1·4 [0·0004]
Nebenreihe	Radium *C* [C_α]	V *A*	214	28·5 Minuten [65 Tage]	15 [$5 . 10^{4}$]
Nebenreihe	Radium C_2	III *B*	210	1·9 Minuten	0?
Nebenreihe	Radium D_1	IV	210	∞ ?	

Tabelle 9.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Thor	IV	232	20000000000 Jahre	$25 . 10^{8}$
	Mesothor 1	II *A*	228	7·9 „	7500
	Mesothor 2	III *A*	228	8·9 Stunden	0·0003
	Radiothor	IV	228	2·9 Jahre	200
	Thor *X*	II *A*	224	5·35 Tage	6500
	Emanation	0	220	76 Sekunden	400
	Thor *A*	VI *A*	216	0·203 „	0·00000025
	Thor *B*	IV	212	15·3 Stunden	12 [8]
Hauptreihe	Thor *C* [C_β]	V *A*	212	79 Minuten [2·02 Stunden]	$5 . 10^{14}$ [$7 . 10^{14}$]
Hauptreihe	Thor C_1	VI *A*	212	10^{-11} Sekunden	0 (10^{-36})
Hauptreihe	Thor *E*	IV	208	∞ $\left(\frac{10^8}{4}\right.$ Jahre$\left.\right)$	
	Thor *B*	IV	212	15·3 Stunden	12 [4]
Nebenreihe	Thor *C* [C_α]	V *A*	212	79 Minuten [3·78 Stunden]	17 [50]
Nebenreihe	Thor *D*	III *B*	208	4·5 Minuten	0 (10^{-18})
Nebenreihe	Thor E_1	IV	208	∞ $\left(\frac{10^8}{4}\right.$ Jahre$\left.\right)$	

der Bequemlichkeit halber überall in abgerundeten Werten angeführt sind, zumal die genauen Werte ja doch nicht mit voller Sicherheit an-

Tabelle 10.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Aktinium	III *A*	226	30 Jahre	400
	Radioaktinium	IV	226	28·1 Tage	2
	Aktinium *X*	II *A*	222	15 „	$25 . 10^4$
	Emanation	0	218	5·6 Sekunden	2000
	Aktinium *A*	VI *A*	214	0·0029 „	10^{-6}
	Aktinium *B*	IV	210	52·1 Minuten	17 [0·03]
Nebenreihe	Aktinium C [C_β]	V *A*	210	3·1 Minuten [30 Stunden]	$6 . 10^4$ [$4 . 10^7$]
Nebenreihe	Aktinium C_1	VI *A*	210	0·003 Sekunden	0 ?
Nebenreihe	Aktinium *E*	IV	206	∞ ?	
	Aktinium *B*	IV	210	52·1 Minuten	17 [17]
Hauptreihe	Aktinium C [C_α]	V *A*	210	3·1 Minuten [3·1 Minuten]	0·5 [0·5]
Hauptreihe	Aktinium *D*	III *B*	206	7·4 Minuten	0 ?
Hauptreihe	Aktinium E_1	IV	206	∞ ?	

zugeben sind), in keiner Weise durch die Perioden oder deren Verhältnisse zum Ausdruck kommt. Es können durch Vergleich der Perioden oder deren Verhältnissen keine genaueren Anhaltspunkte über Grösse der Atommasse gewonnen werden; es kann höchstens ganz allgemein eine Zu- oder Abnahme der Atommasse aus den Daten der Aktivität gefolgert werden. Demnach dürfte auch der von Herrn Fajans aus den Verhältnissen der Perioden der Glieder einer Plejade gezogene Schluss betreffend den Atommassen dieser Elemente wenig Wahrscheinlichkeit besitzen, worauf ich noch zurückkommen werde.

Vergleichen wir nun die Änderungen der Periodenverhältnisse (wobei die Aktiniumreihe natürlich erst von Uran X_2 bzw. Mesothor 2 der anderen Reihen an in Betracht zu ziehen ist). Es zeigt sich zuerst ein sehr grosses Verhältnis zwischen dem 1. und 2. Glied. Dann nehmen die Werte der Verhältnisse ab, nehmen zwischen dem 3. und 4. Glied einen sehr kleinen Wert an, steigen hierauf, erreichen ein Maximum zwischen dem II- und 0-wertigen Glied jeder Reihe und nehmen dann wieder ab bis zu den *B*-Gliedern. Hierauf wird das Verhältnis wieder grösser, steigt nochmals an, und fällt dann auf einen sehr kleinen Wert herab, sowohl in den Haupt- als auch in den Nebenreihen der drei Zerfallsreihen. Eine Ausnahme von diesem Gang der Periodenverhältnisse zeigt sich zwischen Aktinium C [C_α] und Aktinium *D* und zwischen Radium *B* und Radium [C_α]. Am Anfang der Aktiniumreihe ist das Verhältnis zwischen Radioaktinium und Aktinium *X* zu klein. Es möge daran erinnert sein, dass diese Ausnahmen zum Teil Plejaden angehören, die auch der Regel des Herrn Fajans nicht ausnahmslos

folgen. In der Hauptreihe der Uranreihe tritt ein Wechsel der Verhältnisse mehr auf als in den anderen Reihen, entsprechend der weiteren Alternation, die diese Reihe zeigt.

Dass nach der anfänglichen Abnahme der Periodenverhältnisse in der Uranreihe eine dreimalige Zunahme (10, 120, 16.10^4) und in der Thorreihe nur eine zweimalige (200, 6500) erfolgt, stört die Analogie der Reihen nicht. Im Gegenteil, man wird diese Tatsache so auffassen dürfen, dass die Uranreihe, die der Gruppe VI entspringt, durch Einschaltung eines weiteren α-Strahlers in die Reihe der in der Mitte jeder Zerfallsreihe aufeinanderfolgenden α-Strahler, die Tendenz zeigt, die anfänglich gegebene Übereinstimmung der Uran- und Thorreihe, beruhend auf der Folge der Strahlungen (α, β, β; Schema I und II) und der Perioden, überzuführen in eine höhere Analogie der ähnlichen Aktivität und Isotopie.

Die Buchstaben *A* und *B* bei den Gruppen in den Tabellen 8—10 bezeichnen die Reihe, der das betreffende Element angehört. Als *A*-Reihen des periodischen Systems sind die Reihen bezeichnet, die ein Element der Gruppe 0 enthalten; die Reihen, denen die Elemente der Gruppe VIII angehören, bilden die *B*-Reihen. Und zwar erfolgt der Übergang von einer *A*-Reihe zu einer *B*- (oder wieder *A*-) Reihe und umgekehrt stets über Gruppe IV. Die im periodischen System zwischen Kohlenstoff und Silizium liegenden Elemente, oder die zwischen Blei und Thor liegenden bilden z. B. eine *A*-Reihe; die zwischen Zirkon und Zinn liegenden bilden eine *B*-Reihe. In diesem Zusammenhang gestalten sich nun die durch die Tabellen 8—10 dargestellten Beziehungen besonders interessant. Zunächst muss noch erwähnt werden, dass die Einteilung in *A*-Reihen und *B*-Reihen dadurch gegeben ist, dass die in den *B*-Reihen stehenden Elemente in ihrem Verhalten von dem durch die ersten Reihen (*A*-Reihen) des periodischen Systems zum Ausdruck gebrachten Gang abweichen. In den *B*-Reihen erfolgt die Änderung der chemischen Eigenschaften der Elemente am Anfang und Schluss am schroffsten und vollzieht sich durch Gruppe VIII mit minimaler Schnelligkeit. Dagegen erreicht die Schnelligkeit, mit der sich die chemischen Eigenschaften in den *A*-Reihen ändern, in der Gruppe 0 ihr Maximum. Und nun ist der chemische Unterschied zwischen beispielsweise Fluor (VII) und Neon (0) weniger gross als zwischen Neon (0) und Natrium (I). [Dasselbe gilt natürlich, wenn statt Fluor Sauerstoff (VI) und statt Natrium Magnesium (II) in Betracht gezogen werden.] Der Wechsel der chemischen Eigenschaften zeigt also zwischen Gruppe 0 und I [II] sein Maximum. Betrachten wir nun an Hand der

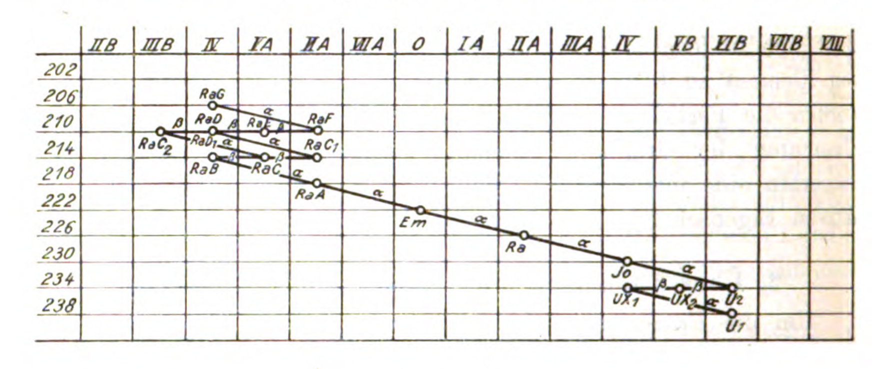
Tabellen 8—10 die Perioden der Radioelemente der letzten A-Reihe des periodischen Systems, also den nichtalternierenden Verlauf der Zerfallsreihen von Gruppe IV über Gruppe 0 zu Gruppe IV, so zeigt sich, dass hier auch das Verhältnis der Perioden zwischen dem Glied der Gruppe 0 und dem der Gruppe II sein Maximum besitzt. Entfernen wir uns von dem Maximum der A-Reihen nach beiden Seiten, so vollzieht sich in jeder A-Reihe der Wechsel der chemischen Eigenschaften von Element zu Element weniger schroff, und in der „Radio-A-Reihe" werden die Periodenverhältnisse um so kleiner, je mehr wir uns den Elementen der Gruppe IV nähern. Ich denke, diese Tatsache zeigt immerhin eine interessante Übereinstimmung zwischen chemischen und aktiven Eigenschaften der Elemente.

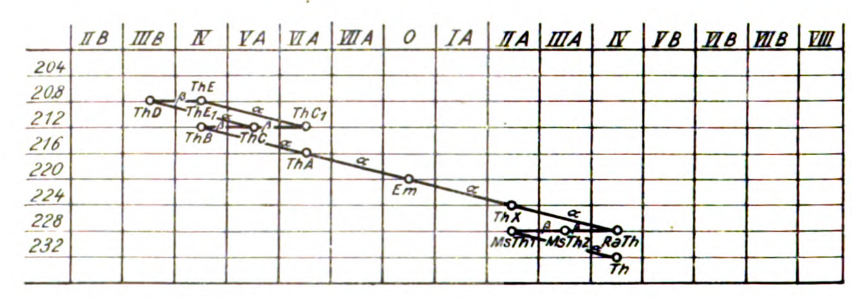
2. Über Atommasse und Ursprung des Aktiniums.

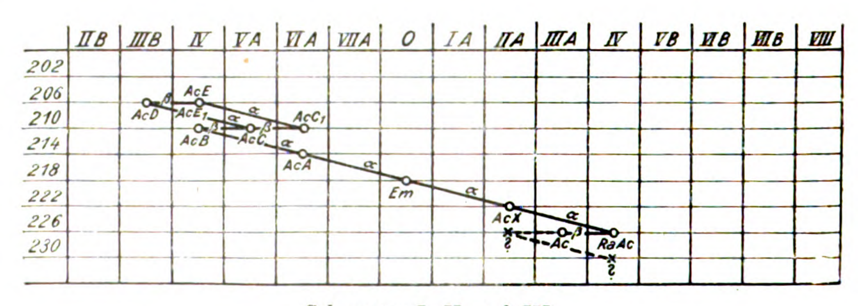
Um die Fragen über Zusammenhang zwischen chemischem Charakter und aktivem Verhalten, besonders zwischen Atommasse und Stabilität der Radioelemente einigermassen befriedigend beantworten zu können, wäre es vor allen Dingen notwendig, über das Atomgewicht des Aktiniums etwas Bestimmtes zu wissen, was bis jetzt bekanntlich nicht der Fall ist. Nur theoretische Erwägungen und Analogiegründe lassen uns das Atomgewicht des Aktiniums vermuten und legen den Wert 226 besonders nahe. Es seien im folgenden einige Gründe an geführt, die die Annahme des Wertes 226 berechtigen.

Zunächst liegt der Gedanke nahe, bei der Frage nach der Atommasse des Aktiniums von seiner Stellung im periodischen System auszugehen. Aktinium ist in der letzten Reihe des periodischen Systems in Gruppe III unterzubringen, und liegt demnach zwischen Radium (225·95) und Thorium (232·4). Daraus könnte man folgern, dass das Atomgewicht des Aktiniums in dem Intervall von 226—232 liegen müsse. Ist nun das Aktinium ein Deszendent des Urans (238·17), so muss sich sein Atomgewicht um eine gerade Anzahl von rund vier Einheiten von dem des Urans unterscheiden. Es kämen also nur die (abgerundeten) Werte 230 und 226 in Betracht. Sehen wir die Schematas I, II und III an, die den Gang der drei Zerfallsreihen durch das periodische System, im Anschluss an Herrn Soddys Schema „Radioelemente und periodisches Gesetz", darstellen, und die vor allem die grosse Analogie der drei Reihen deutlich hervorheben, so erscheint aus Analogiegründen die Annahme, dass Aktinium zunächst von einem β-Strahler der Gruppe II und dieser von einem α-Strahler der Gruppe IV abstamme, nicht allzu kühn. Da die Uranreihe, um aus Gruppe VI end-

gültig in Gruppe IV zu gelangen, infolge einer Alternation zwei α-Strahlenemissionen zeigt, dürften, immer unter der Voraussetzung, dass Aktinium wirklich ein Abkömmling des Urans ist, drei α-Strahlenemissionen nötig sein, um aus Gruppe VI nach Gruppe III zu kommen. Daraus, sowie aus dem ungefähr bekannten Verhältnis der Diffusions-







Schematas I, II und III.

konstanten der drei Emanationen folgt, dass das Atomgewicht 230 für Aktinium zu hoch wäre, mithin also nur die Zahl 226 in Betracht kommen könnte.

Diese ganze Entwicklung ist aber deshalb nicht stichhaltig, da wir in den beiden letzten Reihen fast in jeder Gruppe nicht nur ein Ele-

Tabelle 11.

Gruppe:	0	I		II		III		IV
Reihe:		A	B	A	B	A	B	
	X 130·2	Cs 132·81		Ba 137·37		La 139·0 Seltene		Ce 140·25 Erden
			Au 197·2		Hg 200·6		Thallium- Plejade 204—210 Tl Ac D Th D Ra C_2	Blei- Plejade 206—214 Ac E Ac E_1 Ra G Pb Th E Th E_1 Ra D Ra D_1 Ac B Th B Ra B
	Niton- Plejade 218—222 Ac Em Th Em Ra Em	?		Radium- Plejade 222—228 Ac X Th X Ra Ms Th 1		Aktinium- Plejade 226—228 Ac Ms Th 2		Thor- Plejade 226—234 Ra Ac Ra Th Jo Th UX_1 UY

Gruppe:	V		VI		VII		VIII		
Reihe:	A	B	A	B	A	B			
		Ta 181·5		W 184·0		?	Os 190·9	Ir 193·1	Pt 195·2
	Wismut- Plejade 208—214 Bi Ra E Ac C Th C Ra C		Polonium- Plejade 210—218 Ra F Ac C_1 Th C_1 Ra C_1 Ac A Th A Ra A		212—218 ? ?				
		Bv (UX_2) 234		Uran- Plejade 234—238 U 2 U 1					

ment unterzubringen haben, sondern mehrere isotope Elemente mit verschiedenen Atomgewichten, die im Maximum um acht Einheiten differieren können. Tabelle 11 zeigt die neun Plejaden im periodischen System mit den niedrigsten und höchsten Atomgewichten der Isotope der einzelnen Plejaden. Daraus ergibt sich, dass in Gruppe III wohl ein Glied mit dem Atomgewicht 226 unterzubringen ist, dass dieses Glied aber nicht notwendig Aktinium sein muss. Es lassen sich aber andere Erwägungen heranziehen, die für das Atomgewicht des Aktiniums von 226 sprechen.

Herr Fajans glaubt das Atomgewicht des Aktiniums richtiger zu 227 als zu 226 annehmen zu dürfen. Herr Fajans geht dabei von den Verhältnissen aus, die zwischen Periode und Atommasse der Radioelemente einer Plejade bestehen, und die darauf schliessen zu lassen scheinen, dass die Atomgewichte der Elemente der Aktiniumreihe näher denen der entsprechenden Thorelemente liegen als die Atomgewichte der Thorelemente denen der entsprechenden Uranelemente. So ist z. B. die Periode des Ioniums mit 300000 Jahren rund 100000 mal so gross als die des Radiothors (2·9 Jahre), während die Periode des letzteren nur ungefähr 40 mal grösser ist als die des Radioaktiniums (28·1 Tage). Daraus glaubt nun Herr Fajans schliessen zu dürfen, dass die Atomgewichte der drei Isotope statt zu rund 230, 228 und 226 besser zu 230, 228 und 227 angenommen wären. Es ist zwar auffallend, dass sich der Zerfallsrhythmus der Aktiniumreihe sehr eng an den der Thorreihe anschliesst, so eng, dass, wenn ein Schluss aus dieser Tatsache auf das Atomgewicht berechtigt sein sollte, wohl auch der Wert 227 zu niedrig gewählt wäre. Es zeigen sich aber in dieser Beziehung so viele und grosse Unterschiede, dass wohl kaum nähere Beziehungen zwischen Atommasse und Stabilität der Radioelemente bestehen, als die allgemeinen, die von Herrn Fajans für die Isotope und von mir für die Deszendenten derselben Zerfallsreihen aufgefunden wurden. So kommt z. B. die Tatsache, dass sich die Atommasse von Uran 2, Ionium, Radium, Emanation, Radium *A* und Radium *B* von Element zu Element immer um denselben Betrag von vier Einheiten ändert, durch die Verhältnisse der Perioden nicht im geringsten zum Ausdruck. Es ist die mittlere Lebensdauer des Urans 2 rund 10 mal grösser als die des Ioniums, diese rund 120 mal grösser als die des Radiums, diese wieder 160000 mal grösser als die der Emanation, diese 1800 mal grösser als die von Radium *A* und diese 10 mal kleiner als die von Radium *B*. Es zeigt sich mithin, dass die Periodenverhältnisse zunächst steigen, ihr Maximum bei der Gruppe 0 erreichen und dann wieder abnehmen, während die Atommassen sich

in gleicher Weise ändern. Übrigens schreibt Herr Fajans selbst den Beziehungen zwischen Atommasse und Stabilität, die auf ein Atomgewicht des Aktiniums von 227 schliessen zu lassen scheinen, keine grosse Beweiskraft zu, was auch für meine folgenden Ausführungen zugunsten des Atomgewichts 226 hervorgehoben werden soll.

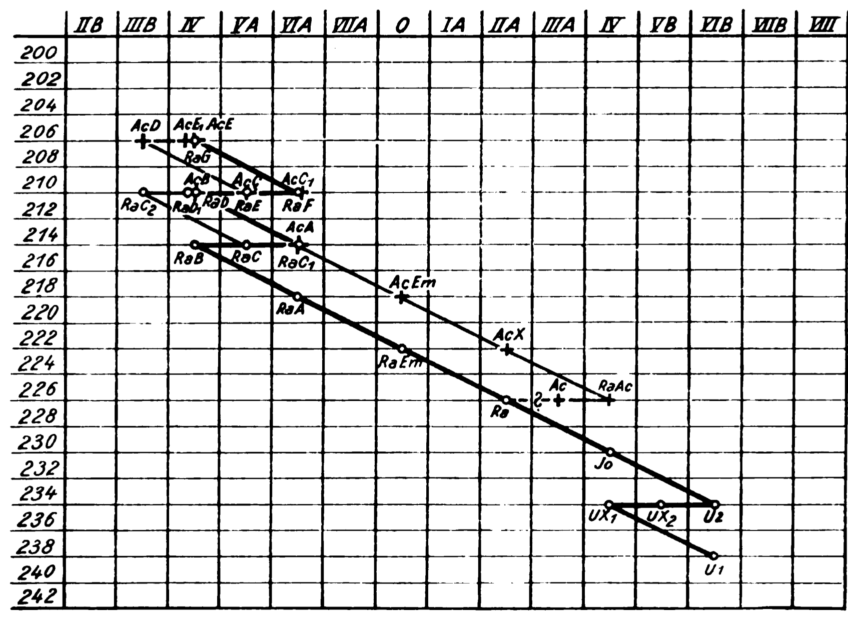
Sämtliche Isotope der bekannten Plejaden haben gerade Atomgewichte, die um zwei oder ein Vielfaches von zwei Einheiten differieren. Nehmen wir das Atomgewicht des Aktiniums zu 227, so differieren seine Deszendenten mit den Isotopen der anderen Reihen in der Atommasse nur um 1, 3, 5 ... Einheiten. Aus Analogiegründen dürften sich aber sämtliche Isotope einer Plejade von Element zu Element immer um 2, 4... Einheiten unterscheiden, was der Fall ist, wenn das Atomgewicht des Aktiniums zu 226 gerechnet wird (vgl. hierzu auch die Ausführungen unter 3.). Bei der Annahme eines ungeraden Atomgewichts des Aktiniums könnte sodann weder Uran noch Thor, noch irgendein Deszendent dieser beiden für die Genesis des Aktiniums in Betracht kommen. Es müsste daher die Aktiniumreihe von einem unbekannten, langlebigen Ausgangselement abstammen, das nur in geringen Mengen vorhanden sein könnte, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Ganz besonders interessant ist in diesem Zusammenhang endlich der Fall Neon. Dieses ist bekanntlich kein homogenes Element, sondern ein Zweiisotopenkomplex, gebildet aus einem Gas mit dem Atomgewicht 20 und einem mit dem Atomgewicht 22. Daraus ergibt sich, sofern Analogieschlüsse gestattet sind, dass für die drei Emanationen die Atomgewichte 218, 220 und 222 wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit gelten dürften. Da aber die Emanation des Aktiniums aus diesem nach zwei α-Strahlentransformationen entsteht, dürfte dem Aktinium das Atomgewicht $218 + 2 \cdot 4 = 226$ zukommen.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Annahme, dass Aktinium das Atomgewicht 226 habe, lässt sich auch einiges über den Ursprung des Aktiniums vermuten. Wie schon erwähnt, legten die Schematas I, II und III den Gedanken sehr nahe, dass Aktinium aus einem β-Strahler der Gruppe II entstehe. Das Atomgewicht dieses β-Strahlen emittierenden Elementes wäre gleich dem des Aktiniums, also gleich 226. Nun liegt auch tatsächlich in Gruppe II ein Radioelement mit dieser Atommasse, das Radium. Mithin könnte Aktinium aus Radium entstehen. Diese Annahme ist schon früher aufgestellt worden; man ist von ihr aber wieder abgekommen, da experimentell die Erzeugung des Aktiniums aus Radium nicht nachgewiesen werden konnte. Bekanntlich ist aber auch der genetische Zusammenhang von Radium mit Uran bis jetzt noch nicht durchs

Experiment bestätigt worden, und trotzdem steht der Annahme einer Entstehung des Radiums aus Uran niemand skeptisch gegenüber.

Radium emittiert α-Strahlen und geht dadurch in die Emanation über. Untersuchungen der Herren v. Baeyer, Hahn und Meitner und Kolowrat haben jedoch ergeben, dass Radium, das von seinen Zerfallsprodukten vollständig gereinigt ist, auch eine allerdings schwache β-Aktivität zeigt (Handbuch der Radiologie, S. 422). Es emittiert somit das Radium α- und β-Teilchen. Die Annahme, dass die α-Partikelchen nur von negativen Elektronen begleitet seien, erscheint mir nicht sehr überzeugend zu sein, da dann sämtliche anderen Radioelemente bei ihrer α-Strahlung ebenfalls eine β-Aktivität aufweisen müssten, was jedoch nicht der Fall ist, obwohl tatsächlich in allen diesen Fällen jedes emittierte Heliumatom von einigen mit geringer Geschwindigkeit begabten Elektronen begleitet sein könnte. Den Grad der höchsten Wahrscheinlichkeit dürfte demnach die Annahme besitzen, die der als Radium bezeichneten Substanz eine α- und β-Strahlung zuschreibt. Nun ist aber kein homogenes und einfach zerfallendes Radioelement mit einer doppelten Strahlung bekannt. Daraus werden wir folgern dürfen, dass Radium entweder ein Zweikomponentenprodukt ist, oder aber, dass es ein homogenes Element mit dualem Zerfall bildet. Die erstere Annahme, Radium bestehe aus zwei massengleichen Isotopen, hat sehr wenig für sich, weil massengleiche Elemente mit identischem chemischen Verhalten meiner Ansicht nach überhaupt nicht zwei Isotope, sondern zwei identische Elemente, d. h. ein homogenes Element bilden, worauf ich noch zurückkommen werde. Zudem müsste dann die Abzweigung bei einem andern Deszendenten der Uranreihe erfolgen, die jedoch alle nur eine einfache Strahlung zeigen. Die wahrscheinlichste Möglichkeit des Ursprungs der Aktiniumreihe dürfte demnach die durch das Schema IV zum Ausdruck gebrachte sein. Das Radium wäre hiernach analog den C-Gliedern der Zerfallsreihen ein homogenes Element mit dualem Zerfall. Der erste Deszendent der Hauptreihe wäre die Radiumemanation, den ersten Abkömmling der Nebenreihe würde Aktinium bilden. Die Hauptreihe würde, wie auch seither schon angenommen wurde, 92 % und die Zweigreihe 8 % der ursprünglichen Uran-Ionium-Radiumreihe ausmachen. Die Periode der Haupttransformation Radium-Radiumemanation beträgt rund 2500 Jahre. Da sich die β-Aktivität zur α-Aktivität wie 8 : 92 oder wie 1 : 11·5 verhält, wäre die Periode der unter Emission von β-Strahlen erfolgenden Umwandlung $11{\cdot}5 \times 2500$ Jahre oder rund 30 000 Jahre. Diese grosse Periode würde die Tatsache erklärlich machen, dass innerhalb kleinerer Zeitintervalle eine Erzeugung von Aktinium aus Radium

nicht beobachtet werden konnte, zumal Aktinium höchstens eine schwache (β-) Aktivität besitzt und selbst verhältnismässig langsam zu dem α-Strahler Radioaktinium zerfällt. Die Umwandlungsperiode des β-Strahlers Radium von ca. 30000 Jahren würde auch mit den von Herrn **Fajans** und mir aufgefundenen Beziehungen zwischen Periode und Atommasse der β-Strahler übereinstimmen. Die Radiumplejade würde zwei β-Strahler enthalten, Mesothor 1 und Radium$_\beta$ mit den Atomgewichten von bzw. 228 und 226. Das Element mit der grösseren Atommasse (*Ms Th* 1, 228) hätte die kleinere Periode (7·9 Jahre). Und von den beiden direkt aufeinanderfolgenden β-Strahlern Ra_β und *Ac* hätte der erste, der mit der



Schema IV.

niedereren Valenz, die grössere Lebensdauer. Die Transformationsperiode des dual zerfallenden Radiums wäre $\frac{1}{\frac{1}{2500}+\frac{1}{30000}}$, was den runden Betrag von 2300 Jahren ergibt.

Haupt- und Nebenreihe treffen sich zum erstenmal in Gruppe VI. In der Hauptreihe folgen bis dahin auf **drei** α-Strahlenemissionen **zwei** β-Strahlungen; in der Zweigreihe haben wir zuerst **zwei** unter Aussendung von β-Strahlen sich vollziehende Transformationen, denen **drei** von α-Strahlen begleitete Umwandlungen folgen. *Ra C*, das der unter Aussendung von α-Strahlen gebildeten Hauptreihe angehört, zer-

fällt hauptsächlich unter Emission von β-Teilchen, während *Ac C*, ein Deszendent der unter β-Strahlung entstehenden Nebenreihe, vornehmlich eine α-Strahlentransformation erleidet. Der Hauptzerfall ist in Schema IV durch kräftigere Liniatur hervorgehoben. Erwähnenswert ist noch, dass die Endglieder der Aktinium- und Radium-Reihe dasselbe Atomgewicht 206 haben, sofern ihnen eine gemeinsame Genesis zukommt: Die beiden „Kaskaden", die die Haupt- und Nebenreihe des Urans bilden, stürzen sozusagen gleich tief (Atomgewicht 206), da sie beide aus demselben Niveau (Uran, 238) entspringen, während die „Thorkaskade", die „weniger hoch" entspringt und infolgedessen weniger „Wucht" besitzt, schon bei dem Atomgewicht 208 „Halt macht".

3. Identische, isotope und analoge Elemente.

Elemente, die im periodischen System in derselben Gruppe unterzubringen sind, zeigen analoges chemisches Verhalten; Elemente, die denselben Platz einnehmen, zeigen identisches chemisches Verhalten und werden auf Vorschlag des Herrn Soddy isotop genannt. Dass isotope Elemente nicht identisch sind, erhellt die Tatsache, dass sie Atomgewichte besitzen, die im Maximum um acht Einheiten differieren. Ein Blick auf die Schematas I, II, III und IV zeigt uns aber, dass in einigen Plejaden auch Elemente sind, die dieselben Atommassen besitzen, die sozusagen einen höheren Grad von Isotopie zeigen. Es fragt sich nun, sind solche massengleichen Isotope überhaupt „nur" isotop oder sind sie nicht vielmehr vollständig identisch? Sind die Stoffe, die mit Thor *E* und Thor E_1 oder mit Radium *E* und Aktinium *C* bezeichnet werden, zwei (isotope) Elemente oder bilden sie ein und dasselbe Element? Um versuchen zu können, diese Frage theoretisch zu beantworten, muss vor allem festgestellt werden, wodurch ein homogenes Element charakterisiert wird. Das periodische System stellt, wie uns die Radioaktivität gezeigt hat, die Materie in ihrer Abhängigkeit von den beiden Variabeln Atommasse und elektrische Ladung dar. Demnach wäre ein homogenes Element ein Element mit bestimmter Atommasse und bestimmtem elektrischem Gehalt. Es haben nun beispielsweise Thor *E* und Thor E_1 dasselbe Atomgewicht. Ausserdem hat sowohl Thor *E* als auch Thor E_1 pro Atom eine negative und zwei positive Elementarladungen weniger als Thor *C*, und mithin dürften die beiden Endglieder der Thorreihe neben gleicher Atommasse auch gleichen elektrischen Gehalt haben, weshalb Thor *E* und Thor E_1 schlechterdings nicht zwei Elemente bezeichnen, sondern ein und dasselbe Element. Allerdings müssen wir bei der elektrischen Ladung unterscheiden zwischen positiver Kernladung des

Atoms, dessen innerem Elektronensystem und dessen äusseren Elektronenringen. Es haben nun Glieder derselben Gruppe, also Elemente derselben Maxivalenz, wenn nicht eine gleiche, so doch eine sehr ähnliche Konstitution in den Elektronenringen, da sie im Maximum alle gleich viel elektrische Elementarquanten abgeben können, Stickstoff, Phosphor und Wismut z. B. fünf. Da nun das chemische Verhalten eines Atoms wahrscheinlich durch ein inneres Elektronensystem mitbedingt ist, und Glieder derselben Plejade identisches chemisches Verhalten zeigen, dürften Isotope vollständig identische innere Elektronensysteme besitzen. Da weiter die positive Ladung an die Masse gebunden ist, so werden isotope Atome mit derselben Masse auch die gleiche positive Kernladung haben, und da diese wieder dem Elektronensystem sozusagen das Gleichgewicht hält, dürfte wahrscheinlich der Atombau massengleicher Isotope vollständig identisch sein. (Vgl. hierzu meine folgende Abhandlung!)

Können nun zwei Atome mit gleicher Atommasse und gleichem elektrischen Gehalt verschiedene Stabilität, verschiedenes aktives Verhalten zeigen? Ich glaube ja. Zunächst sollte man vermuten, dass auf Grund der von Herrn Fajans aufgestellten Regel massengleiche Isotope mit derselben Strahlung auch gleiche Zerfallsgeschwindigkeiten besitzen. Dem ist aber nicht so, wie überhaupt die Beziehungen zwischen Atommasse und Valenz einerseits und Stabilitätsgrad andererseits keine, wenn ich mich so ausdrücken darf, quantitativen, sondern nur qualitative sind. Daher können völlig verschiedene Elemente, wie Radiumemanation und Thor X, fast die gleiche Periode besitzen. Ebenso haben die beiden Isotope Aktinium A und Aktinium C_1 fast dieselbe Stabilität, während die isotopen Elemente Thor A und Thor C_1 wesentlich verschiedene Perioden besitzen. Weiter können nicht nur α-Strahler mit α-Strahlern und β-Strahler mit β-Strahlern isotop sein, sondern auch α-Strahler mit β-Strahlern, Doppelstrahler mit Elementen, die einfach zerfallen und aktive Elemente mit völlig stabilen. Daraus erhellt, dass die Isotopie nicht im geringsten von dem Grad und der Art der Aktivität abhängig ist, woraus wieder gefolgert werden kann, dass die Identität von zwei Atomen durch ihre verschiedene Stabilität ebenfalls nicht gestört wird. Massengleiche Isotope dürften völlig identische Elemente bilden, einerlei welchen Grad von Stabilität sie besitzen. Als Stütze für diese Annahme glaube ich vor allem noch das Verhalten der C-Glieder anführen zu können.

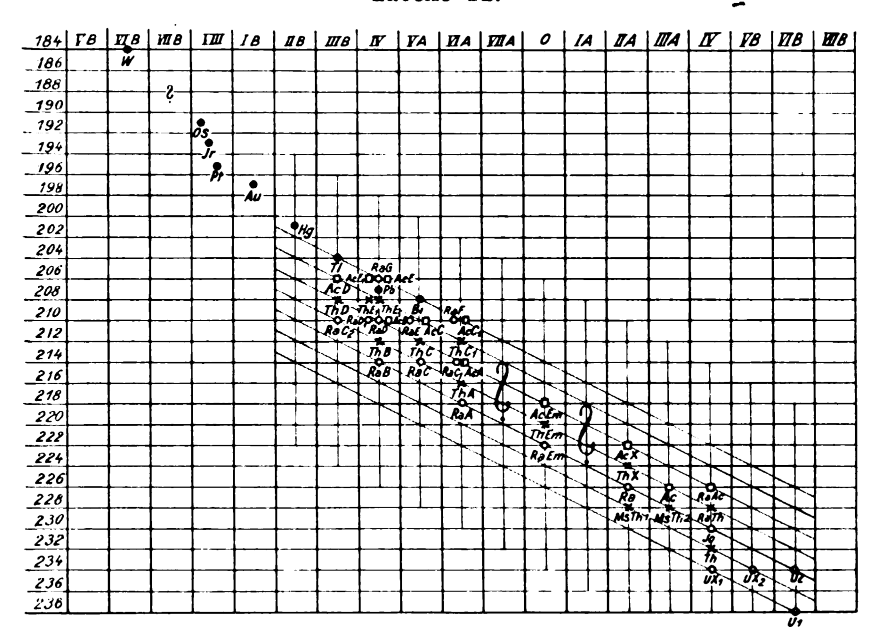
Radium C z. B. ist nicht ein Isotopenkomplex, sondern ein homogenes Element mit dualer Transformation. Die α-Strahlen emittierenden Atome und die Atome mit β-Strahlung besitzen doch zweifelsohne ver-

schiedenen aktiven Charakter, haben aber wohl ebenso zweifelsohne gleiche Atommasse und gleiche Atomladung. Eben deshalb sind nun aber die beiden auf verschiedene Weise zerfallenden Atome nicht nur isotop, sondern identisch und bilden zusammen nicht ein aus verschiedenen isotopen Komponenten bestehendes Produkt, sondern das homogene Radium *C*. Sollten nun nicht mit demselben Recht auch Thor *E* und Thor E_1, oder Aktinium *C* und Radium *E*, die je gleiche Atommasse und gleiche elektrische Ladung besitzen dürften, als identische Elemente bezeichnet werden, die sich z. B. von Radium *A* (abgesehen vom chemischen Verhalten) nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht wie dieses eine einfache, sondern eine doppelte Entstehungsmöglichkeit besitzen?

Auf Grund dieser Erwägungen glaube ich, ist es wahrscheinlich, dass massengleiche Isotope, gleichgültig, welcher Art ihre Aktivität und Stabilität ist, identisch sind und homogene Elemente darstellen. Zwei identische Atome können demnach bei gleicher Genesis gleiche Stabilität und Aktivität besitzen ($Ra\,A = Ra\,A$), können dual zerfallen ($Ra\,C_\alpha = Ra\,C_\beta$), können dual entstehen ($Th\,E = Th\,E_1$), können eine dreifache Genesis besitzen ($Ac\,E = Ac\,E_1 = Ra\,G$) und können bei doppelter Genesis duale Transformation erleiden ($Ra\,E = Ac\,C$) usw. Alle Elemente, die in Tabelle 12 auf derselben senkrechten Linie liegen, sind isotop, alle, die um den Schnittpunkt einer senkrechten, wagrechten und schrägen Linie liegen, sind identisch.

Was die Ladung der Atome betrifft, so dürften nur identische Atome dieselbe Ladung besitzen. Isotope Atome dagegen besitzen weder gleiche Masse noch gleiche Ladung. Isotope besitzen vielmehr die gleiche Differenz zwischen der Anzahl ihrer negativen Elementarladungen und zwischen der Anzahl ihrer positiven Elementarladungen, was sich für isotope Elemente der gleichen Zerfallsreihe ohne weiteres ergibt. Uran 1 und Uran 2 sind isotop. Es habe nun Uran 1 x positive und y negative Elementarladungen, dann hat Uran 2, wie aus den Schematas I und IV deutlich ersichtlich ist, offenbar $x - 2$ positive und $y - 2$ negative Elementarladungen. Radium *B* und Radium *G* sind Isotope der Bleiplejade. Die Anzahl positiver und negativer Elementarquanten, die Radium *B* besitzt, seien durch die Buchstaben u und v gegeben. Bei der Transformation von Radium *B* zu Radium *G* (Hauptreihe der Umwandlung), werden nun im ganzen zwei α- und vier β-Strahlen emittiert, woraus sich ergibt, dass die positive Elementarladung ($u - 4$mal) und die negative ($v - 4$mal) auf Radium *G* vorhanden sein muss. Ich denke, diese beiden Beispiele zeigen deutlich,

Tabelle 12.



dass Isotope nicht dieselbe Ladung haben und auch nicht dasselbe Verhältnis positive Ladung : negative Ladung, sondern dass die Differenzen der Anzahl der beiden Elementarquanten die gleiche ist. (In den obigen Beispielen 2 und 4.) Ob nun auch Isotope, die verschiedenen Reihen angehören, wie Thor und Ionium z. B., dieselben, nennen wir's kurz „Ladungsdifferenzen", haben, lässt sich nicht ableiten, erscheint mir aber äusserst wahrscheinlich und in Anbetracht der Differenz der Atomgewichte sogar sicher.

Es unterscheidet sich also Uran 2 von Uran 1 dadurch, dass es vier Einheiten der Atommasse, zwei positive Elementarladungen und zwei negative Elementarladungen weniger besitzt als dieses. Radium G hat acht Atommasseneinheiten, vier positive und vier negative Elementarquanten weniger als Radium B. Thor hat ein um zwei Einheiten kleineres Atomgewicht als Uran X_1, und dementsprechend dürfte auch seine positive und negative Ladung je um eine Einheit kleiner sein als die des Uran X_1. Demnach sind nun isotope Elemente solche Elemente, deren Atommassen sich um zwei Einheiten oder ganze Vielfache hiervon (4, 6, 8 Einheiten) unterscheiden, und deren absolute Anzahl positiver und negativer Elementarladungen je um halb soviel Einheiten wie die Atommassen differieren, so dass für zwei Isotope die Differenz zwischen der

Anzahl positiver und der Anzahl negativer Elementarladungen die gleiche ist. Mit anderen Worten:

Bei Isotopen verhalten sich die Differenzen der Atommassen, der positiven Elementarquanten und der negativen Elementarquanten der Atome stets wie

2 : 1 : 1.

Nehmen wir als Beispiel Glieder der Thorplejade. Die erwähnten Differenzen betragen für Thor und Radiothor 4, 2 und 2, deren Verhältnis ist demnach 4 : 2 : 2 = 2 : 1 : 1. Das entsprechende Differenzenverhältnis der beiden Isotope Uran X_1 und Radiothor beträgt 6 : 3 : 3 = 2 : 1 : 1. Dagegen wäre das gleiche Verhältnis für die Nichtisotopen Uran X_2 und Radium 8 : 4 : 1.

Wird die Differenz der Atommassen zu Null, d. h. haben zwei Deszendenten dieselbe Atommasse, dann werden auch die Ladungsdifferenzen zu Null. Die beiden Atome sind nunmehr nicht nur isotop, sondern identisch.

Bisher haben wir uns mit Gliedern derselben Plejade, mit isotopen Elementen beschäftigt; wenden wir uns nun Elementen derselben Gruppe, analogen Elementen zu. Chemische Analogone zu Uran 1 oder seinem Isotop Uran 2 bilden die Glieder der Poloniumplejade. Es sei wieder die Anzahl positiver und negativer Elementarquanten des Uran 1 mit x und y bezeichnet; das Atomgewicht betrage rund 238. Radium A hat nun ein Atomgewicht von (238 — 20), und hat (x — 10) positive und (y — 2) negative Elementarladungen. Die entsprechenden Werte betragen für Uran 1 und Radium F (238 — 28), (x — 14) und (y — 6). Ebenso besitzt das vierwertige Radium B 16 Einheiten der Atommasse, 8 positve und 0 negative Elementarquanten weniger als das analoge Ionium. Ziehen wir aus diesen Beispielen die Folgerungen, so ergibt sich, dass sich in einem speziellen Fall die Atommassen chemisch analoger Elemente, Elemente derselben Gruppe, um 16 Einheiten der Atommasse unterscheiden; die Anzahl positiver Elementarladungen differiert dann um 8 Einheiten und die negativen Ladungen sind dieselben. Im übrigen differiert, so viel bis jetzt bekannt ist, die Atommasse chemischer Analoge im Minimum um 12 Einheiten (Radioaktinium und Radium B) und im Maximum um 28 Einheiten (Uran X_1 und Radium G). Dabei ändern sich jedoch positive und negative Ladung derart, dass immer die Differenz, gebildet aus der Differenz der positiven Elementarquanten und der Differenz der negativen Elementarquanten der beiden Analogone den Wert 8 ergibt. Die beiden Ladungsdifferenzen betragen im Fall Uran 1 und Radium F 14 und 6; die Differenz der Ladungs-

differenzen ist mithin 14 — 6 = 8. Für Uran 1 und Radium A erhalten wir 10 — 2 = 8, für Ionium und Radium B 8 — 0 = 8. Wie bei den Isotopen, so ist auch bei den Analogonen die Differenz der positiven Elementarladungen stets halb so gross wie die Differenz der Atommassen. Die Atommassen differieren für die Isotope im Minimum um zwei Einheiten und im Maximum (soweit bis jetzt bekannt ist) um acht Einheiten; die Analogone unterscheiden sich in ihrer Atommasse (von Reihe zu Reihe im periodischen System) mindestens um 12 Einheiten; das bekannte Maximum beträgt 28 Einheiten ($Ra\,G - UX_1$; $Ra\,F - U\,1$). Bezeichnen wir die Atomgewichtsdifferenz der Analogone mit $(16 + x)$, wobei x die Werte — 4, — 2, 0, 2, 4 usw. bis 12 annehmen kann, so beträgt die Differenz der positiven Elementarladungen $(16 + x) : 2$ und die Differenz der negativen Elementarladungen $(16 + x) : 2 - 8$. Das Verhältnis der drei Differenzen aus Atommasse, positiver und negativer Elementarquanten ergibt sich demnach für chemische Analogone als

$$1 : {}^1\!/_2 : \frac{x}{2(x + 16)} = 2 : 1 : \frac{x}{x + 16}.$$

Im einfachsten Fall (Minimum derselben Zerfallsreihe) wird das Verhältnis gleich 1 : 0·5 : 0 = 2 : 1 : 0. Es seien die Verhältnisse für einige Analogone noch angeführt:

Ionium-Radium B:	16 :	8 :	0	(= 2 : 1 : 0)
Ionium-Thor B:	18 :	9 :	1	(= 1 : $^1/_2$: $^1/_{18}$)
Ionium-Radium D:	20 :	10 :	2	(= 1 : $^1/_2$: $^1/_{10}$)
Uran 1-Aktinium A:	24 :	12 :	4	(= 1 : $^1/_2$: $^1/_6$)
Aktinium-Aktinium D:	20 :	10 :	2	(= 1 : $^1/_2$: $^1/_{10}$)
Radioaktinium-Radium B:	12 :	6 :	—2	(= 1 : $^1/_2$: -$^1/_6$)
Uran 1-Radium A:	20 :	10 :	2	(= 1 : $^1/_2$: $^1/_{10}$)

Zu erwähnen ist noch, dass in sämtlichen Fällen, in denen die Atommassendifferenz kleiner als 16 (12 oder 14) ist, der Unterschied der negativen Ladungen negativ zu nehmen ist, da in diesen Fällen das Element mit dem niedereren Atomgewicht mehr negative Elementarquanten enthält, während es sonst umgekehrt ist. Zur Bezeichnung der Atommassendifferenz habe ich den Ausdruck $(16 + x)$ und nicht $(12 + x)$ gewählt, und zwar deshalb, weil die Differenz 16 einen besonderen Fall darstellt, bei dem sich ein Analogon aus dem andern ohne Alternation entwickelt, und weil das Minimum durch etwaige Entdeckung eines neuen Radioelements verrückt werden könnte.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass eine Änderung der Masse stets auch eine Änderung der positiven Ladung zur Folge hat, und zwar

derart, dass einer Abnahme der Atommasse um zwei Einheiten eine Abnahme der positiven Elementarladungen um eine Einheit entspricht. Elemente, die bei gleicher Atommasse verschiedene positive und negative Ladungen besitzen, oder solche, die bei verschiedener Atommasse gleiche positive und negative Ladungen aufweisen, dürfte es nicht geben. Dagegen gibt es Elemente mit gleicher Masse, gleicher positiver Ladung und verschiedener negativer Ladung (Uran X_1 und Uran X_2) und solche mit verschiedener Masse, verschiedener positiver aber gleicher negativer Ladung (Radium und Ionium). Ist im letzteren Fall der Unterschied der Atomgewichte gleich 16, so sind die Elemente analog und gehören verschiedenen Reihen, aber der gleichen Gruppe an; ist der Unterschied kleiner, so gehören die Elemente innerhalb derselben *A*- oder *B*-Reihe des periodischen Systems in verschiedene Gruppen. Endlich gibt es Elemente, die sowohl verschiedene Massen als auch verschiedene Ladungen besitzen (Radium und Radium C_1). Herrscht hierbei die erwähnte Beziehung, dass die Differenz der Anzahl negativer Elementarquanten um acht kleiner ist als die Differenz der Anzahl positiver Elementarladungen der beiden Atome, so haben wir chemische Analogone, andernfalls verschiedenwertige Elemente vor uns. In Tabelle 13 sind die möglichen und bekannten Beziehungen betreffs Atommasse und elektrische Ladung zweier Atome fixiert. Der vierte Fall könnte dem fünften sehr gut einverleibt werden, wurde aber besonders hervorgehoben, da er dadurch, dass die beiden Atome dieselbe negative Ladung besitzen, besonders einfach wird. Jedesmal, wenn in einer Zerfallsreihe vier α-Strahler direkt aufeinander folgen, wenn also keine Alternation eintritt und der Zerfall sozusagen auf dem kürzesten Weg vonstatten geht, gelten die durch Tabelle 13 4. festgelegten Beziehungen. (Vgl. auch Tabelle 14.)

4. Radioelemente und periodisches Gesetz. Atombau.

Wenden wir nun die in Tabelle 13 aufgezeichneten Ergebnisse auf Tabelle 12 an. Atome, die denselben Platz, oder besser denselben „Punkt" einnehmen, sind identisch und bilden homogene Elemente. Die senkrecht untereinander stehenden Elemente sind isotop. Die auf derselben Horizontalen stehenden Glieder sind massengleich und in bezug auf ihre positive Ladung auch ladungsgleich; dagegen besitzen sie verschiedene Anzahl negative Elementarladungen. Endlich besitzen die auf den unter einem Winkel von 150° von rechts unten nach links oben verlaufenden Linien stehenden Elemente gleiche Anzahl negativer Elementarladungen. Bewege ich mich daher auf einer schrägen Linie, der Kurve gleicher negativer Elementarladungen, so ändern sich Atommasse und positive

Tabelle 13.

	Differenz des Atomgewichts zweier Atome	Differenz der positiven Elementarladungen	Differenz der negativen Elementarladungen	Beispiele
1	0	0	0	Identische Elemente. *ThE* u. *ThE*$_1$; *RaE* u. *AcC*; *AcE*, *AcE*$_1$ u. *RaG*
2	0	0	y ($y = 1, 2, 3$)	*ThB* u. *ThC*; *RaB* u. *AcA*; *RaC*$_2$ u. *RaF*; *RaA* u. *AcEm*
3	x ($x < 16$) ($x = 2, 4, 6 \ldots 14$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} < 8\right)$	0	*Ra* u. *RaA*; *Io* u. *RaEm*; *ThC* u. *ThD*; *RaAc* u. *AcA*
4	x ($x = 16$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} = 8\right)$	0	Analogone (spezieller Fall). *U* 2 u. *RaA*; *RaAc* u. *RaD*; *Ac* u. *RaC*$_2$
5	x ($x = 12, 14, 18, 20 \ldots 28$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} = 6, 7, 9, 10 \ldots 14\right)$	$\frac{x}{2} - 8$ $\left(\frac{x}{2} - 8 = (-2) (-1), 1, 2, 3 \ldots 6\right)$	Analogone (gewöhnlicher Fall). *U* 1 u. *RaA*; *U* 2 u. *RaF*; *U* 2 u. *AcA*; *UX*$_2$ u. *ThC*
6	x ($x = 2, 4, 6, 8$)	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	Isotope. *UX*$_1$ u. *Th*; *MsTh* 1 u. *AcX*; *RaEm* u. *AcEm*; *RaA* u. *AcC*$_1$
7	x	$\frac{x}{2}$	y	*UX*$_2$ u. *Io*; *Th* u. *ThC*; *Th* u. *RaE*; *AcC* u. *RaG*

Gesamtladung, und zwar derart, dass eine Abnahme der Masse um zwei Einheiten eine Abnahme der Anzahl positiver Elementarquanten um eine Einheit zur Folge hat. Gehe ich von der einen Kurve gleicher negativer Ladungen auf eine andere, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder benütze ich die wagrechte Linie, die Kurve gleicher Atommasse (und gleicher positiver Ladung), oder begehe ich die senkrechte Linie, die Isotopenkurve. Im ersten Fall ändert sich nur die negative Elementarladung, im zweiten Fall dagegen ändern sich sämtliche drei Grössen, und zwar in dem schon erwähnten Differenzenverhältnis 2 : 1 : 1.

Eine Veränderung der Masse hat stets auch eine Veränderung der positiven Ladung zur Folge, da eben die positive Ladung an die Masse gebunden ist. Dagegen erfolgt die Änderung der negativen Ladung ohne Beeinflussung von Masse oder positiver Ladung. Die Masse allein kann sich nicht ändern, ebensowenig die positive Ladung allein, dagegen

kann sich die negative Ladung selbständig ändern, muss es aber nicht (Isotope).

Ordnen wir das periodische System schraubenförmig an, dadurch dass z. B. aus Tabelle 12 ein Zylinder verfertigt würde, derart, dass die Elemente derselben Gruppe senkrecht übereinander liegen, so dass also eine Reihe des periodischen Systems einen vollständigen Umgang beansprucht, so sind alle unmittelbar übereinander liegenden Elemente isotop und die durch grössere Zwischenräume getrennten, senkrecht übereinanderstehenden Elemente sind analog. Die auf derselben Schraubenlinie liegenden Elemente sind diejenigen, die die gleiche negative Ladung haben, und die auf denselben Kreislinien liegenden Elemente sind massengleich.

Es ist nunmehr die Gruppe eines Elementes, die es in einer Reihe des periodischen Systems einnimmt, oder mit anderen Worten die Wertigkeit eines Elements in erster Linie von seiner negativen Ladung und in zweiter von seiner positiven Ladung abhängig. In welche Reihe ein Element kommt, wird dagegen nur von der Masse mit ihrer positiven Ladung bestimmt. Daher können gleichwertige und analoge Elemente gleiche negative Ladung besitzen, wie z. B. Ionium und Radium *B* oder Radiothor und Thor *B*. Atommasse und positive Ladung der Elemente derselben Gruppe sind dagegen stets verschieden, und zwar bei Elementen derselben Zerfallsreihe um wenigstens 16 Einheiten der Atommasse und acht positive Elementarquanten. Diese Minimalwerte innerhalb derselben Zerfallsreihe ergeben sich, wenn vier α-Strahlentransformationen ohne Alternation direkt aufeinander folgen. Treten dagegen beim Zerfall Alternationen ein, so gibt ihre Zahl an (da zwei β-Strahler eine vollständige Alternation bedingen), wievielmal die Differenz der Atommassen vier Einheiten und die Differenz der positiven Elementarladungen zwei Einheiten mehr beträgt als bzw. 16 und 8. Ist diese Differenz aus Anzahl positiver und Anzahl negativer Elementarquanten eines Elements gleich x, so ist die entsprechende Differenz eines Elements derselben Gruppe der nächsten Reihe immer $x - 8$ (der übernächsten Reihe $x - 16$ usf.), da bei der Transformation eines Elements in ein Element derselben Gruppe der nächsten Reihe vier α-Strahlen mehr emittiert werden als doppelte β-Strahlen.

Das periodische System stellt mithin die Abhängigkeit der Materie von zwei Variabeln dar. Diese beiden Variabeln sind einerseits die negative Ladung und andererseits die Masse mit der positiven Ladung. Ändern sich bei einem Atom Atommasse, positive und negative Ladung beliebig, so entsteht ein Element, das in verschiedenen Gruppen liegt, und zwar

entweder in derselben Reihe oder in verschiedenen Reihen, da Masse und positive Ladung sowohl die Stellung eines Elements in der Reihe als auch in der Gruppe bedingen, je nachdem der Unterschied der beiden Massen und positiven Ladungen kleiner oder grösser ist. Ändert sich die negative Ladung allein, so entsteht ein Element der benachbarten Gruppe derselben Reihe. Der Platz innerhalb einer Reihe ist also sowohl durch die negative Ladung als auch durch Masse mit positiver Ladung bestimmt; der Platz innerhalb derselben Gruppe ist nur durch Masse und positive Ladung bedingt. Den Platz eines Elements innerhalb der Plejade bestimmt lediglich die Atommasse. Die Differenz der Ladungsdifferenzen chemischer Isotope beträgt Null, die chemischer Analogone 8, 2·8, 3·8 ... Im ersten Fall sind die Elemente gleichwertig und zeigen chemisch identisches Verhalten; im zweiten Fall haben wir gleichwertige Elemente mit chemisch ähnlichem Verhalten. Hieraus werden wir wohl schliessen dürfen, dass Elemente, deren positive Ladungsdifferenz um $x \cdot 8$ grösser ist als die negative Ladungsdifferenz, gleiche Wertigkeit besitzen. X kann die Werte 0 (Isotope), 1, 2, 3 ... (Analogone) annehmen. Ist die Differenz der Ladungsdifferenzen z. B. $2 + x \cdot 8$, so differieren die Wertigkeiten der Elemente um zwei Einheiten, und zwar besitzt das Element mit der grössern positiven Ladung die höhere Valenz. Ist die erwähnte Differenz zwischen der Differenz der positiven Elementarladungen und der Differenz der negativen Elementarladungen zweier Atome beispielsweise $(-2) + x \cdot 8$, so besitzt das Atom mit der grösseren negativen Ladung eine um zwei Einheiten niederere Valenz als das Atom mit der geringern negativen Ladung. Aus der Tatsache, dass durch eine Änderung der „Ladungsdifferenzendifferenz“ um acht Einheiten oder ein ganzes Vielfaches hiervon sich das chemische Verhalten um ein Minimum ändert und die Valenz dieselbe bleibt, können wir wohl entnehmen, dass die Elementarladungen in Gruppen von je acht Einheiten angeordnet sind. Ob diese Gruppen in den Atomen in kleinerer oder grösserer Zahl vertreten sind, hat auf die Valenz keinen Einfluss und bedingt nur ein ähnliches chemisches Verhalten; die Valenz wird vielmehr von den Elementarladungen bestimmt, die keine vollständige Gruppe mehr bilden, und zwar dürfte hier ebenfalls eine Differenz ausschlaggebend sein, diesmal aber die Differenz zwischen der Zahl der positiven Elementarladungen, die keine Gruppe mehr bilden (demnach 1, 2 ... 7 Einheiten betragen können) und der Zahl der negativen Elementarladungen, die keine Gruppe mehr bilden, da von diesen Elementarladungen immer eine negative eine positive binden könnte. (Über die Beziehung zwischen positiven und nega-

tiven Gruppen ist damit noch nichts ausgemacht und kann vorläufig auch noch nichts ausgemacht werden.)

Es würde somit die Differenz zwischen positiven und negativen Ladungen, die keine Gruppe mehr bilden, bei VI-wertigen Elementen 6 betragen, bei III-wertigen 3 usw. Bei den 0- und VIII-wertigen Elementen finden wir gleichviel positive und negative Elementarladungen (die keine Gruppe bilden) vor. Dass hierbei die 0-wertigen Elemente keine Verbindungen eingehen können, während die VIII-wertigen Elemente welche bilden, wäre in der verschiedenen Stabilität des Gleichgewichtes zwischen positiven und negativen Gruppen zu suchen, die bei den 0-wertigen Atomen sehr gross wäre, bei den VIII-wertigen dagegen weniger gross, so dass eine ganze Gruppe aufgelöst werden kann, wenn Verbindungen eingegangen werden.

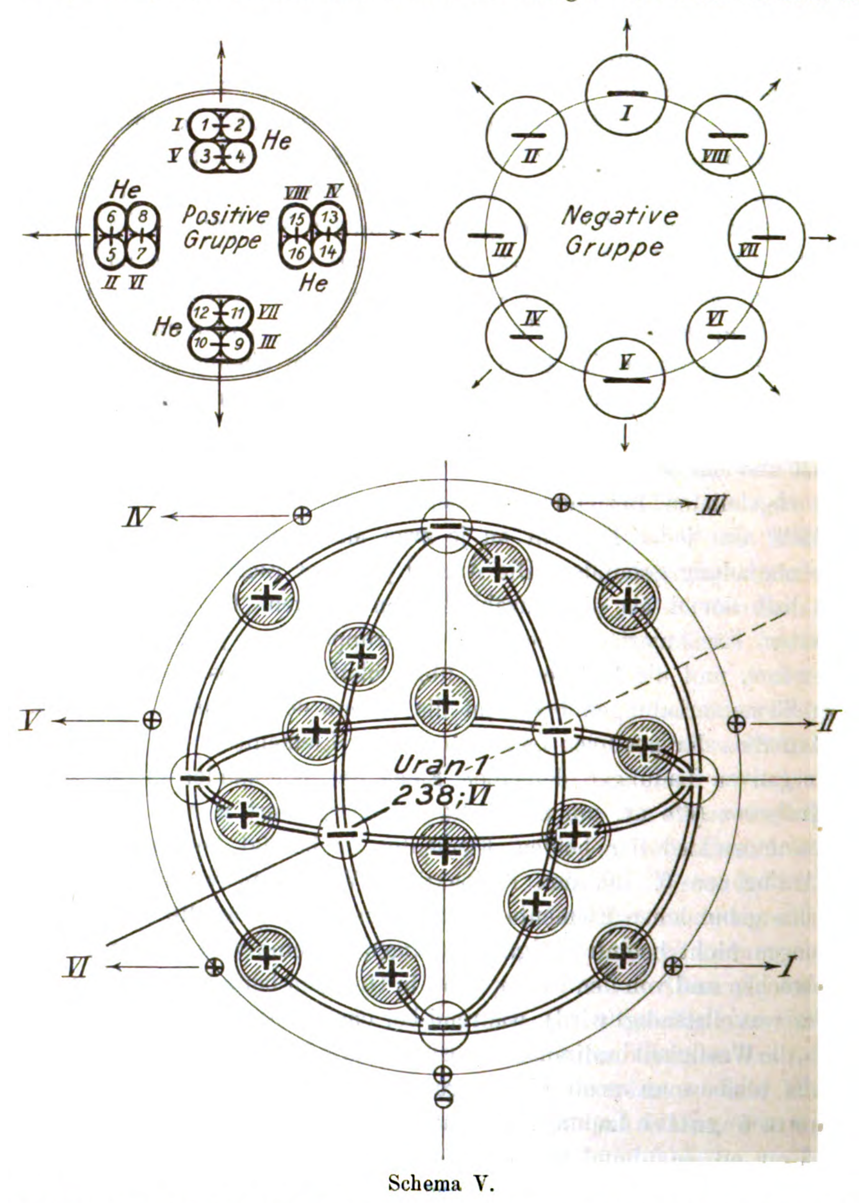
Nehmen wir nun an, Uran 1 habe, da die positive Ladung an die Masse gebunden sein dürfte, pro Atom 119 positive Ladungen. Diese würden 14 Gruppen à 8 Elementarladungen bilden und ausserdem blieben noch 7 Ladungen, die keine vollständige Gruppe mehr bilden könnten. Die Anzahl negativer Gruppen sei unbekannt. Da aber die Differenz der nicht gruppierten positiven und negativen Elementarladungen sechs betragen soll, muss, da die Zahl der positiven nicht gruppierten Ladungen sieben beträgt, die Zahl der nicht gruppierten negativen Ladungen eins sein.

Uran 1 habe demnach 14 positive Gruppen, x negative Gruppen und ausserdem noch eine negative und sieben positive Elementarladungen. Die eine negative Ladung bindet eine positive und somit hat Uran 1 sechs positive Ladungen frei (wenn die Gesamtladung in Betracht gezogen wird $6 + u \cdot 8$, wobei $u = 14 - x$ ist). Uran 1 ist somit VI-wertig. Unter α-Strahlung entsteht Uran X_1. Dieses hat 14 und x Gruppen, fünf positive und eine negative Ladung; die letztere bindet eine positive und somit hat Uran X_1 vier freie positive Ladungen und ist IV-wertig. Es folgt eine β-Strahlen-Transformation. Uran X_2 hat daher fünf positive und null negative Ladungen, abgesehen von den 14 und x Gruppen und ist V-wertig. Bei der folgenden Emission von β-Teilchen muss eine der x Gruppen „angebrochen" werden, so dass Uran 2 sieben negative Ladungen besitzt, die keine Gruppe bilden. Die sieben negativen Ladungen binden einmal die fünf nicht gruppierten positiven Ladungen und ausserdem noch zwei Ladungen der Gruppe 14. Es bleiben mithin sechs freie positive Ladungen und Uran 2 ist VI-wertig. Uran 1 und Uran 2 sind Isotope. Ihre Ladungen betragen für Uran 1 $14 \cdot 8 + 7$ und $x \cdot 8 + 1$, für Uran 2 $14 \cdot 8 + 5$ und $(x - 1) \cdot 8 + 7$. Die positive

Ladungsdifferenz beträgt $(14 \cdot 8 + 7) - (14 \cdot 8 + 5) = 2$, die negative ergibt sich zu $(x \cdot 8 + 1) - ((x - 1) \cdot 8 + 7) = 2$. Die Differenz der Ladungsdifferenzen ist also 0, wie es für Isotope sein soll. Das Atom Uran 2 geht unter drei α-Strahlungen in Niton (Emanation) über. Daher hat die Emanation sechs positive Ladungen weniger als Uran 2, also $14 \cdot 8 + 5 - 6 = 13 \cdot 8 + 7$ und ebensoviel negative Ladungen wie Uran 2, d. h. $(x - 1) \cdot 8 + 7$. Es binden sich die sieben positiven mit den sieben negativen: die Emanation ist 0-wertig. Polonium (VI, 210) hat zwölf positive und vier negative Ladungen weniger als Uran 2; es besitzt somit $13 \cdot 8 + 1$ positive und $(x - 1) \cdot 8 + 3$ negative Ladungen. Die drei negativen Ladungen binden die eine positive und zwei positive der Gruppe 13. Es bleiben sechs freie positive Ladungen und Polonium ist VI-wertig. Da Uran 2 und Polonium chemische Analogone bilden, muss ihre Ladungsdifferenzendifferenz acht betragen: $[14 \cdot 8 + 5 - 13 \cdot 8 + 1] - [(x - 1) \cdot 8 + 7 - (x - 1) \cdot 8 + 3] = [12] - [4] = 8$. Es stimmt also das soeben entworfene Atommodell voll und ganz mit den oben abgeleiteten Beziehungen über Isotope und Analogone überein. Es hätte also jedes Element an je zwei Masseneinheiten eine positive Elementarladung gebunden. Die Anzahl positiver Elementarladungen beträgt halb soviel als die Anzahl Masseneinheiten. Die positiven und negativen Elementarladungen sind in Gruppen von je acht Einheiten angeordnet, und die Differenz der übrig bleibenden positiven und negativen Elementarladungen bestimmt die Valenz des Elements. Zieht man die Differenz der positiven Ladungen zweier Elemente und die Differenz der negativen Ladungen derselben Elemente voneinander ab, so ergibt die Differenz (die ev. um 8, 16, 24 . . . vermindert werden muss) den Valenzunterschied der beiden Elemente; er beträgt bei Isotopen und bei Analogonen 0. Bei den radioaktiven Vorgängen werden stets nur von den gebundenen Elementarladungen emittiert (was die obigen Ausführungen nicht beeinträchtigt, da nötigenfalls eine vollständige Gruppe angebrochen und von den freien, nicht in Gruppen befindlichen Ladungen wieder vervollständigt wird), während bei chemischen Vorgängen nur die freien, die Wertigkeit bestimmenden Elementarladungen in Funktion treten.

Es bliebe nun noch die Frage zu beantworten: wie gross ist die gesamte negative Ladung? Durchwandern wir das periodische System vom Uran an, so nimmt mit jedem Platz die positive Ladung um eine Einheit ab (ändert sich von Analogon zu Analogon um acht Einheiten), falls keine Alternation eintritt. Es sollen nun die $3 \cdot 3$ Elemente in der Gruppe VIII nur drei Plätze und die Elemente der seltenen Erden nur zwei Plätze in Gruppe III und IV einnehmen (Tabelle 11), dann hat

das periodische System im ganzen 72 Plätze. Helium kommt der Platz 71 (bzw. 2) zu. Würden sich nun die Ladungen von Platz zu Platz so



Schema V.

ändern, dass immer das Element, das um einen Platz weiter links steht, nur eine positive Ladung weniger besitzen würde als das vorausgehende Element, während die negative Ladung dieselbe bliebe, mit anderen

Worten, würden die Elementarladungen sich so ändern, dass keine Alternationen eintreten würden, so hätte das Helium 70 positive Elementarladungen weniger als das Uran, also $119 - 70 = 49$. Helium dürfte in

Tabelle 14.

Radioelemente	Atomgewicht	Elektr. Elementarladungen		Gruppen à 8 Elementarquanten		Nichtgruppierte Elementarquanten		Valenz
		positive	neg.	pos.	neg.	pos.	neg.	
Uran 1	238	119	49	14	6	7	1	VI
Uran 2	234	117	47	13	5	13	7	VI
Radium *A*	218	109	47	12	5	13	7	VI
Thor *A*	216	108	46	12	5	12	6	VI
Aktinium *A*	214	107	45	12	5	11	5	VI
Radium C_1	214	107	45	12	5	11	5	VI
Thor C_1	212	106	44	12	5	10	4	VI
Aktinium C_1	210	105	43	12	5	9	3	VI
Radium *F*	210	105	43	12	5	9	3	VI
Uran X_2	234	117	48	14	6	5	0	V
Radium *C*	214	107	46	12	5	11	6	V
Thor *C*	212	106	45	12	5	10	5	V
Aktinium *C*	210	105	44	12	5	9	4	V
Radium *E*	210	105	44	12	5	9	4	V
Uran X_1	234	117	49	14	6	5	1	IV
Thorium	232	116	48	14	6	4	0	IV
Ionium	230	115	47	13	5	11	7	IV
Radiothor	228	114	46	13	5	10	6	IV
Radioaktinium	226	113	45	13	5	9	5	IV
Radium *B*	214	107	47	12	5	11	7	IV
Thor *B*	212	106	46	12	5	10	6	IV
Aktinium *B*	210	105	45	12	5	9	5	IV
Radium *D* u. D_1	210	105	45	12	5	9	5	IV
Thor *E* u. E_1	208	104	44	12	5	8	4	IV
Radium *G*	206	103	43	12	5	7	3	IV
Aktinium *E* u. E_1	206	103	43	12	5	7	3	IV
Mesothor 2	228	114	47	13	5	10	7	III
Aktinium	226	113	46	13	5	9	6	III
Radium C_2	210	105	46	12	5	9	6	III
Thor *D*	208	104	45	12	5	8	5	III
Aktinium *D*	206	103	44	12	5	7	4	III
Mesothor 1	228	114	48	14	6	2	0	II
Radium	226	113	47	13	5	9	7	II
Thor *X*	224	112	46	13	5	8	6	II
Aktinium *X*	222	111	45	13	5	7	5	II
Radiumemanation	222	111	47	13	5	7	7	0
Thoremanation	220	110	46	13	5	6	6	0
Aktiniumemanation	218	109	45	13	5	5	5	0

Anbetracht seiner Atommasse aber nur zwei positive Ladungen besitzen; es hat daher die positive Ladung um 47 Einheiten mehr abgenommen, als bei einer regelmässigen Änderung der Ladung im obigen Sinn der Fall wäre. Diese 47 positiven Einheiten müssen nun offenbar durch ebensoviele negative Einheiten, durch deren Abnahme der alternierende Verlauf durchs System bedingt ist, kompensiert werden. Helium selbst dürfte auf Grund obiger Ausführungen zwei nicht gruppierte negative Ladungen besitzen, die die beiden positiven binden, wodurch die Nullwertigkeit dieses Gases folgt. Ausserdem werden wir annehmen dürfen, dass Helium keine weiteren negativen Ladungen, also keine negativen Gruppen (ebenso keine positiven) besitzt. Demnach dürfte das Uran, da es 47 negative Ladungen weiter besitzt als Helium, 49 negative Ladungen besitzen, und zwar 6 Gruppen à 8 Einheiten und wie wir oben schon ermittelt haben, eine nicht gruppierte negative Elementarladung, die eine der sieben positiven bindet.

Schema V stellt auf Grund der vorhergehenden Erwägungen ein mögliches Atommodell des Uran 1 dar. Es enthält 14 Gruppen à 8 positive und 6 Gruppen à 8 negative Elementarladungen. Der äussere Ring wird von sieben positiven und einer negativen Elementarladung gebildet. Sechs positive Ladungen können somit bei chemischen Vorgängen im Maximum in Funktion treten. Gruppen und Elementarladungen führen komplizierte Bewegungen aus; ein dabei erfolgender Zusammenstoss kann die Demolierung einer Gruppe bewirken: radioaktiver Zerfall; die zerstörte Gruppe wird nach Möglichkeit durch Aufnahme von nicht gruppierten Elementarladungen wieder intakt gemacht: Änderung der durch die Elementarladungen des äusseren Rings bedingten Valenz. Die positive Ladung ist stets an Masse gebunden, die normalerweise zwei Einheiten eng vereinigt zeigt; die Masse einer positiven Gruppe hat 16 Einheiten. Die Unregelmässigkeiten, die die Atomgewichte der Elemente aufweisen, dürften darauf zurückzuführen sein, dass die meisten, vielleicht auch alle Elemente, nicht homogene Masse sind, sondern Isotopenkomplexe, in denen die einzelnen Komponenten in verschiedener Menge vertreten sind, darstellen. Tabelle 14 enthält eine Zusammenstellung der Radioelemente mit Atomgewicht, elektrischer Ladung und Valenz. Zu erwähnen ist noch, dass das entwickelte Atommodell nur den Hauptteil des Atoms betrifft, der wahrscheinlich von einem System negativer Elektronen umgeben ist (Schutzsphäre). —

Die näheren Beziehungen des gegebenen Atombaus zur Chemie des Atoms werden in einer besonderen Arbeit zur Behandlung kommen.

———

Die Bildungsweise der Chlorhydrine.

I. Mitteilung: Glyzerinchlorhydrine.

Von

L. Smith.

(Eingegangen am 15. 4. 17.)

1. Einleitung.

In Zusammenhang mit den Untersuchungen über „Kationkatalyse" (B. Holmberg[1]) habe ich vor etwa vier Jahren die Zersetzungsgeschwindigkeit einiger Chlorhydrine in alkalischer Lösung bestimmt[2]). Später habe ich die Untersuchung über andere, sowohl neutrale Chlorhydrine als Chlorhydrinsäuren ausgedehnt, so dass insgesamt fünf von der ersteren, sieben von der letzteren Art zur Untersuchung kamen. Von diesen Messungen, die in meiner Dissertation veröffentlicht sind[3]), sollen einige, die nur von kationkatalytischem Gesichtspunkte aus von Interesse sind, an anderer Stelle erscheinen, während hier nur diejenigen, die zur Beleuchtung und einiger Aufklärung der Bildungsweise der neutralen Glyzerinchlorhydrine führten, wiedergegeben werden. Diese letztgenannten Untersuchungen, die, wie ich hoffe, eine präparative und vielleicht auch theoretische Bedeutung haben, wurden ausserdem neuerdings ergänzt mit Versuchen, welche unten mit den früheren zu einem Ganzen zusammengefasst werden.

Wie ich in meiner ersten Mitteilung fand, war für die Reaktion der indifferenten Chlorhydrine mit Alkali eine Nichtübereinstimmung mit dem bimolekularen Schema eigentümlich, welche sich darin äusserte, dass die danach berechneten Koeffizienten im Laufe der Reaktion stark abnahmen, während bei Chlorhydrinsäuren die Reaktion von rein bimolekularem Typus war. Zur Erklärung dieses Verhaltens hatte W. Evans[4]), der schon früher die Zersetzung einiger Chlorhydrine mit Alkali messend verfolgt hatte, hauptsächlich sekundäre Reaktionen mit den Reaktionsprodukten, Neutralsalzen und Oxyden angezogen. Diese Auffassung, in sich

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 147 (1912) und anderswo, hauptsächlich in derselben Zeitschrift.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 339 (1912).

[3]) Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2, Bd. 11 : 2, 1—84.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 337 (1881).

weniger wahrscheinlich, konnte auch experimentell widerlegt werden (siehe unten). Ich habe mich in meiner ersten Mitteilung damit begnügt, eine empirische Gleichung für den Reaktionsverlauf aufzustellen, die in den meisten Fällen (auch bei den von Evans untersuchten) eine ziemlich gute Übereinstimmung gab, und ich wollte damit gleichzeitig die Auffassung ausdrücken, dass der Reaktionsmechanismus ein anderer war als der durch die bimokulare Gleichung ausgedrückte. Diese Auffassung hat sich indessen als nicht haltbar erwiesen.

Wenn bei einer kinetischen Messung die nach der Reaktionsgleichung berechneten Koeffizienten im Laufe der Reaktion abnehmen, muss man sich in der Tat immer zuerst fragen, ob das angewandte „reine“ Präparat möglicherweise ein Gemisch von zwei Isomeren gewesen ist, wodurch, wie leicht eingesehen wird, in den meisten Fällen eine Abnahme in beschriebener Weise bewirkt wird. Bei solchen Chlorhydrinen, die einen asymmetrischen Bau haben, liegt diese Möglichkeit vor. Ich habe jedoch in der ersten Mitteilung dieselbe als nicht zutreffend zurückgewiesen, und zwar deswegen, weil das Äthylenchlorhydrin sowohl nach meinen eigenen als nach den Messungen Evans' in dieser Hinsicht mit den übrigen Chlorhydrinen analoge Verhältnisse zeigte, trotzdem hier keine Isomeren vorkommen können.

Da ich von neuem die Arbeit mit den neutralen Chlorhydrinen aufnahm, machte ich zuerst, um die Untersuchung der Glyzerinderivate zu vervollständigen, auch mit dem α-β-Dichlorhydrin einige kinetische Bestimmungen, von welchen als Resultat hervorging, dass das von mir dargestellte und analysierte Präparat eine Zersetzungsgeschwindigkeit hatte, die beinahe 100 (!) mal kleiner als diejenige war, die Evans für seine Substanz gefunden hatte. Die Präparate hatten praktisch denselben Siedepunkt; die Methoden der Darstellung waren jedoch verschieden: Jenes war aus Chlor und Allylalkohol, dieses aus Hypochlorit und Allylchlorid dargestellt. Wenigstens die letztere Methode gibt zu Bildung von zwei Isomeren Gelegenheit. Es war daher in diesem Falle sehr wahrscheinlich, dass, wenn nicht Präparatenverwechselung vorläge, die von Evans zu seiner kinetischen Untersuchung benutzte Substanz wirklich aus einem Gemisch von zwei Isomeren, α-α_1- und α-β-Dichlorhydrin bestanden hat, von welchen das erste eine sehr viel grössere Zersetzungsgeschwindigkeit hatte[1]). Da zugleich bei mehreren von den Substanzen, bei welchen Evans am stärksten abnehmende Konstanten erhalten hatte, die Konstitution sich als nicht sichergestellt erwies, habe ich mit grosser Sicherheit annehmen können, dass die Abweichungen der neutralen Chlorhydrine

[1]) Wie ich vorher gezeigt hatte.

vom bimolekularen Schema jedenfalls zum Teil (vgl Äthylenchlorhydrin) darin zu suchen wären, dass sie sich sehr schwer in völlig reinem Zustande darstellen liessen.

Für meinen kinetischen Zweck galt es dann zuerst, meine Chlorhydrine in eindeutiger Weise darzustellen, oder die reinen Isomeren aus den direkt gebildeten Gemischen zu isolieren. Dazu brauchte ich aber vor allem die Konstitution der Chlorhydrine sicher bestimmen zu können.

2. Ältere Methoden zur Bestimmung der Konstitution der Chlorhydrine.

Ein Chlorhydrin kann im allgemeinen nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, und meistens liegt die Möglichkeit zur gleichzeitigen Bildung von zwei Isomeren vor, so z. B. bei Addition von Hypochlorit an ungesättigte Verbindungen, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycide oder Glykole. Die Entscheidung in jedem Falle, nach welcher Richtung die Reaktion fortschreitet, ist aus verschiedenen Gründen wichtig, ist auch seit mehreren Jahrzehnten der Gegenstand mancher Untersuchungen gewesen. Ich halte es für überflüssig, hier eine vollständige Historik über diese zu geben; die wichtigsten Namen und einige Andeutungen einerseits über die gewonnenen Resultate, andererseits über die angewandten Methoden mögen genügen.

Verschiedene Regeln sind aufgestellt worden, mit Hilfe welcher man im voraus bestimmen sollte, welche von den Isomeren bei einer gewissen Reaktion gebildet wurden: so z. B. die Regel von Krassuski[1]): Bei Addition von Hypochlorit an Kohlenwasserstoffe geht die Hydroxylgruppe zum wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome, und die Regel von Silva[2]): Bei der Spaltung eines gemischten Äthers mit Chlorwasserstoff wird der Halogen zur kleineren Gruppe addiert. Von theoretischen Erwägungen ausgehend, haben schliesslich A. Michael[3]) und J. Nef[4]) derartige Regelmässigkeiten gefunden und auch experimentell geprüft. Ausserdem sind L. Henry[5]), V. Markownikow[6]), K. Krassuski[7]) und M. Tiffeneau[8]) zu nennen.

[1]) Zitiert nach Chem. Zentralblatt **1901**, I, 995.

[2]) Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 429 (1876).

[3]) Mitteilungen in Ber. d. d. chem. Ges. [z. B. **39**, 2785 (1906)] und im Journ. f. prakt. Chemie [z. B. [2] **60**, 454 (1899]).

[4]) Lieb. Ann. **335**, 191 (1904).

[5]) Mitteilungen vor allem in Bull. Akad. roy. Belgique bis etwa 1906.

[6]) Nach Chem. Zentralblatt 1876, 2.

[7]) Nach Chem. Zentralblatt 1907, II, 1319.

[8]) Z. B. Compt. rend. **134**, 774 (1902).

Zu diesen „Regeln“ ist zu bemerken, dass ihr Wert dadurch sehr vermindert wird, da sich ziemlich sicher in den meisten Fällen die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes mit den Versuchsbedingungen ändert. Durch Ungenauigkeit der Identifizierungsmethoden konnte dies bisher im allgemeinen nicht konstatiert werden, vgl. weiter unten. Ein drastisches Beispiel hierauf wurde neuerdings von H. Jörlander[1]) geliefert: Er fand, dass Anisoylfenyloxidoetan bei Behandlung mit Chlorwasserstoff (krystallisierte Verbindungen!) je nach der Beschaffenheit des Lösungsmittels ungleiche Isomeren gab.

Die Identifizierungsmethoden waren teils von physikalischer Art: Bestimmung von Siedepunkten, spez. Gewichten usw., teils von chemischer: Oxydation, Wasserabspaltung, Reduktion usw., wobei spätere Verfasser sich darum bemüht haben, soweit möglich quantitativ zu arbeiten. Von den chemischen Methoden sagt indessen A. Michael[2]) (betreffs eines solchen Falles: Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylenoxyd und Propylenglykol), dass man mit chemischen Hilfsmitteln das Vorhandensein einer kleinen Verunreinigung einer der gebildeten Isomeren nicht beweisen kann. Wenn man nach seinen, an erwähnter Stelle veröffentlichten mit physikalischen Hilfsmitteln gewonnenen Ziffern urteilen soll, scheinen diese letzteren auch nicht befriedigend zu sein.

Eine gute Übersicht über die chemischen Methoden bei den Halogenhydrinen im allgemeinen und die Schwierigkeiten, denen man bei ihrer Anwendung begegnet, haben neuerdings M. Tiffeneau und E. Forneau[3]) gegeben: „Die Bestimmung der Konstitution der Halogenhydrine hat immer so grosse Schwierigkeiten dargeboten, dass heute noch die Struktur der Produkte der Addition von Hypochlorit und Hypojodit zu verschiedenen ungesättigten Verbindungen nicht sichergestellt ist.

Die Oxydationsmethoden, welche zuerst Henry für die Chlorhydrine vorgeschlagen hat, scheinen keine befriedigenden Resultate zu geben; jedenfalls sind sie nicht bei aromatischen Chlorhydrinen zu verwenden, auch nicht bei Jodhydrinen im allgemeinen.

Betreffend die Jodhydrine (weil die meisten Chlorhydrine in Jodhydrine durch Einwirkung von Kaliumjodid verwandelt werden können, sollte eine derartige Reaktion verallgemeinert werden können), scheint Silbernitrat ein ausgezeichnetes Reagenz zu bilden, um die Konstitution

[1]) Dissert. Upsala 1916.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges., loc. cit.

[3]) Bull. Soc. Chim. France [4], XIII, 971 (1913).

für manche unter ihnen klarzulegen; mit den aromatischen Jodhydrinen aber und vielleicht in gleicher Weise mit anderen gibt Silbernitrat oft zu Konstitutionsveränderungen Veranlassung, welches jeden sicheren Schluss unmöglich macht.

Hinsichtlich der Reduktion der Halogenhydrine nach vorangegangener Esterifizierung der Hydroxylgruppe, einer Methode, die von einem von uns für einige Jodhydrine benutzt worden ist, scheint diese ausgezeichnete Resultate zu geben, ihre Anwendung ist jedoch noch nicht generalisiert worden.“ Die Verfasser erwähnen auch die Reaktion der Halogenhydrine mit einigen Aminen, wobei im allgemeinen der entstehende Aminoalkohol den Stickstoff auf demselben Platz hat, den vorher der Halogen einnahm. Auch hier können jedoch Ausnahmen gefunden werden.

Mit der gegebenen kurzen Übersicht habe ich zeigen wollen, dass überhaupt keine von den bisherigen Methoden zur Bestimmung der Konstitution der Halogenhydrine weder genügend sicher noch allgemein verwendbar ist. Eine solche bietet, soweit ich bis jetzt habe sehen können, die kinetische Bestimmung dar.

3. Die kinetische Methode.

Schon van 't Hoff hat daran erinnert[1]), dass man durch eine kinetische Messung — wie schon beschrieben — in gewissen Fällen entscheiden kann, ob ein vorliegendes Präparat rein oder ein Gemisch von zwei Isomeren ist. Meines Wissens hat jedoch diese Methode bisher keine Verwendung gefunden.

Es war zu erwarten, dass hier — bei den Chlorhydrinen — bei Verwendung dieser Methode ausgezeichnete Resultate erhalten werden sollten, da aus den Vorversuchen — vgl. oben — schon hervorging, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der einen Isomere mehr als hundertmal grösser als der anderen war. Wenn auch andernfalls die Verschiedenheit der Reaktionskoeffizienten nicht so überraschend gross ist, beläuft sie sich jedoch bei vier von mir untersuchten Isomeriepaaren (vier neutrale Chlorhydrinen und vier Chlorhydrinsäuren) niemals minder als auf den dreifachen Wert. (Ich beabsichtige hier nur solche Isomeren, deren Trennung einen praktischen Wert hat, diejenigen also, die durch ein- und dieselbe Reaktion gebildet werden können.) Da der Koeffizient bei nicht allzu grossen oder kleinen Geschwindigkeiten durch einige Parallelversuche (vgl. Tabelle 12) bis auf (weniger als) 1 % genau bestimmt werden kann, ist hierdurch die durchschnittliche Genauigkeit

[1]) van 't Hoff-Cohen, Studien zur Chem. Dynamik (1896, S. 118).



der Methode für die Beurteilung des Reinheitsgrades der Chlorhydrine gegeben. Vielleicht ist durch den speziellen Charakter dieser Reaktion — den Ringschluss — der überaus grosse Einfluss von konstitutiven und konfigurativen Umständen bewirkt, es darf aber nicht daran gezweifelt werden, dass auch bei anderen Verbindungen, mit welchen kinetische Versuche irgendwelcher Art angestellt werden können, die kinetische Methode sich gut bewähren soll.

Die Anwendung der Methode ist ohne weiteres klar. Am einfachsten gestaltet sie sich in dem Falle, wo die Zersetzungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren in reinem Zustande bekannt sind. Man kann ja dann auch durch Extrapolieren zur Zeit $t = 0$ das quantitative Verhältnis der beiden Verbindungen im Gemisch feststellen. Auch ohne Kenntnis dieser kann der Reinheitsgrad geschätzt werden durch Bestimmungen über dem ganzen Gebiete der Umsetzung, also durch den kleineren oder grösseren „Gang" in den Koeffizienten. Bei den neutralen Chlorhydrinen ist hierbei folgendes zu bemerken. Erstens ist auch bei völlig reinen Verbindungen eine genaue Konstanz der Reaktionskonstanten nicht zu erreichen. Sie fallen etwas im Laufe der Reaktion: Bei $^4/_5$ der völligen Umsetzung ist ihr Wert um etwa 10 % vermindert im Vergleich zum Wert bei $^1/_5$ der Umsetzung. Zweitens sind die kinetischen Bestimmungen bei ungefähr denselben Konzentrationen sowohl des Chlorhydrins wie des Alkalis auszuführen, weil die kinetische Konstante, wie unten gezeigt wird (Tabelle 4, 5; 21, 22; 23, 24), mit diesen etwas veränderlich ist.

Eine kinetische Bestimmung wird folgendermassen ausgeführt: Man bereitet vom Chlorhydrin eine Wasserlösung (oder Alkohollösung) von bekanntem Gehalt, welche im Thermostat aufbewahrt wird. In ein mit Wasserdampf behandeltes und mit kohlensäurefreier Luft gefülltes Kölbchen wird dann die für z. B. 10·00 ccm der Lösung nötige Menge Lauge hineingelassen nebst die zur Erreichung einer bestimmten Konzentration erforderliche Menge kohlensäurefreies Wasser. Zur Zeit $t = 0$ wird dann durch eine Pipette (nötigenfalls mit kurzer Ablaufszeit: 4—5 Sek.) die Chlorhydrinlösung eingeführt. Die Reaktion wird durch Säure unterbrochen, entweder durch Pipette oder — bei grösserer Geschwindigkeit — in der durch B. Holmberg angegebenen Weise[1]).

Bei einiger Übung ist eine Untersuchung dieser Art auch viel bequemer und leichter in der Ausführung als eine organisch präparative und gibt ohnedies bei den bis jetzt untersuchten Substanzen, wie ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).

unten zeigen soll, ungleich schärfere Resultate als die letztgenannten und die physikalischen Methoden.

Der Gang der Untersuchungen war durch den praktischen Zweck gegeben, die reinen Verbindungen — die Glyzerinchlorhydrine — leicht zugänglich zu machen. Es wurde daher teils geprüft, bei welchen von den gewöhnlichen Bildungsweisen diese in reinstem Zustande erhalten werden, teils versucht, wie leicht aus den Gemischen (z. B. den Handelswaren) die Bestandteile, z. B. durch Destillation, rein isoliert werden können.

4. Glyzerinmonochlorhydrine.

a) Monochlorhydrin aus Epichlorhydrin.

Rein, d. h. ohne Beimischung des isomeren β-Glyzerinchlorhydrins, kann diese Verbindung nur durch Addition von Wasser an Epichlorhydrin dargestellt werden.

Soweit man weiss, wird hierdurch keine Umlagerung bewirkt. Diese Methode, bereits von Reboul[1]) angegeben, wurde von Hanriot[2]) etwas näher geprüft.

Da die genannten Autoren in ihren Angaben etwas kurz gefasst sind, teile ich hier die von mir benutzten Versuchsbedingungen mit. Es ist ja ausserdem auch nicht klar, dass unter anderen Umständen ein Monochlorhydrin mit denselben Eigenschaften gebildet wird. 70 g Epichlorhydrin von konstantem Siedepunkt wurden mit $^2/_5$ ihres Volumens Wasser 4 $^1/_2$ Stunden im Bombenrohr von 115—125° erhitzt. Das erhaltene Produkt, welches bei Verdünnung mit viel Wasser keine Fällung gab, enthielt 22 g Epichlorhydrin und etwa 27 g Chlorhydrin. Die Angabe Hanriots, dass der Schluss der Reaktion dadurch angegeben wird, dass das Produkt von viel Wasser nicht gefällt wird, ist demnach nicht derart zu verstehen, dass das Epichlorhydrin vollständig verbraucht ist.

Die Substanz wurde durch 4-malige Destillation von Epichlorhydrin und Glyzerin vollständig gereinigt. Die Analyse ergab:

I. 0·1565 g Substanz verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 13·55 ccm 0·1050-norm. Silbernitrat.

II. 0·2575 g Substanz verbrauchten 22·17 ccm.

I. $Cl = 32{\cdot}24\,\%$; II. $Cl = 32{\cdot}06\,\%$. Ber. $Cl = 32{\cdot}09\,\%$.

Spezifisches Gewicht in zwei verschiedenen Präparaten: I $D_{20} =$

[1]) Ann. Chim. Phys. [3], **60**, **5** (1860).
[2]) Ibidem [5], **17**, **76** (1879).

1·3216 und II D_{20} = 1·3213. Die von Hanriot gefundenen sind unten angegeben.

Die Zersetzung in alkalischer Lösung wurde teils mit Natron, teils mit Baryt untersucht.

In den Tabellen bedeuten:

a die Anfangskonzentration des Chlorhydrins in Mol/Liter,
b die Anfangskonzentration der Base in g-Äquiv./Liter,
x die Normalität des gebildeten Chlorids oder Molarität des Glyzids,
t die Zeit in Minuten, T die Temperatur,
V das Totalvolumen der Lösungen,
c die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante.

Die Temperatur ist überall gleich 25·0°.

Tabelle 1.

Baryt.

$a = b =$ 0·01352. $V =$ 69·10 ccm.

t	x	c
2	0·00321	11·5
5	0·00578	11·0
12	0·00862	10·8
30	0·01092	10·4

Tabelle 2.

Natron.

$a = b =$ 0·01364. $V =$ 69·93 ccm.

t	x	c
2	0·00336	12·0
5	0·00603	11·6
12	0·00887	11·4
30	0·01110	10·6

Die Konstante ist etwas grösser für Natron als für Baryt, was in Übereinstimmung mit anderswo (vgl. unten) gefundenen Verhältnissen ist. In beiden Fällen nimmt die Konstante um etwa ein Zehntel ab; werden als Abszissen die Reaktionskoeffizienten, als Ordinaten die zugehörigen Umsetzungen in Prozenten, wird die resultierende Kurve beinahe eine Gerade. Dieses ist auch bei Äthylenchlorhydrin der Fall. Ich führe hier eine Tabelle mit Äthylenchlorhydrin an.

Tabelle 3.

Äthylenchlorhydrin und Natron.

$a = b = 0{\cdot}01453$ [1]), $V = 70{\cdot}70$ ccm.

t	x	c
30	0·00319	0·672
71	0·00585	0·654
164	0·00879	0·642
352	0·01103	0·616

Die Abnahme der Koeffizienten im Laufe der Reaktion darf demnach auch bei Glyzerinchlorhydrinen als für die Natur der Reaktion eigentümlich angesehen werden. Es wird dies auch desto wahrscheinlicher dadurch, dass bei Überschuss einer der reagierenden Komponenten der „Gang“ stark vermindert wird.

Bemerkung: Gegen die Versuchsmethode kann der Einwand erhoben werden, dass das Glyzid Chlorwasserstoff addiert, was eine Fehlerquelle bedeuten kann. Nach Unterbrechung der Reaktion enthält die saure Lösung Chlorwasserstoff, welcher dann von Glyzid addiert wird. Ich habe mich indessen bei jedem Chlorhydrin davon überzeugt, dass dieser Fehler zu vernachlässigen ist.

Die Flüchtigkeit der Chlorhydrine übt — wie auch gezeigt wurde — keine bemerkbare Wirkung aus.

Tabelle 4.

Baryt.

$a = 0{\cdot}00810$, $b = 0{\cdot}01464$, $V = 69{\cdot}98$ ccm.

t	x	$a - x$	$b - x$	c
1·5	0·00172	0·00638	0·01292	11·6
4	0·00356	0·00454	0·01108	11·5
8	0·00519	0·00291	0·00945	11·2
23	0·00732	0·00078	0·00732	10·9

Tabelle 5.

Baryt.

$a = 0{\cdot}01736$, $b = 0{\cdot}00932$, $V = 65{\cdot}99$ ccm.

t	x	$a - x$	$b - x$	c
1·5	0·00229	0·01507	0·00703	11·6
3	0·00375	0·01361	0·00557	11·3
7	0·00613	0·01123	0·00319	11·3
14	0·00787	0·00949	0·00145	11·2

[1]) Beim Versuch $t = 30$ war $a = b = 0{\cdot}01427$.

Durch Zusatz von Neutralsalzen konnte ich zeigen, dass sich ihre Wirkung in 0·025-norm. Lösung nur auf etwa 1—2% belief. Setzte ich Glyzeringlyzid oder Glyzerin zum reagierenden Gemisch, konnte keine Wirkung konstatiert werden. Ich halte es für überflüssig, die diesbezüglichen Tabellen hier anzuführen. Bei meinen weiteren Versuchen mit Monochlorhydrin bin ich auch davon ausgegangen, dass die in der beschriebenen Weise dargestellte Substanz reines α-Monochlorhydrin ist mit der oben angegebenen Zersetzungsgeschwindigkeit.

b) Monochlorhydrin aus Glyzerin.

Die bei weitem wichtigste Methode, Glyzerinchlorhydrin darzustellen, ist auf die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glyzerin gegründet. Hierdurch erhält man ein Gemisch von überwiegendem α- mit wenig β-Derivat, welche durch fraktionierte Destillation getrennt werden. In dieser Weise bereitete Präparate sind — auch neuerdings — zu zahlreichen wissenschaftlichen Zwecken benutzt worden.

Die Darstellung von Monochlorhydrin aus Glyzerin ist mannigfachen Modifikationen unterzogen worden, welche wahrscheinlich zu verschiedenartig zusammengesetzten Produkten führen. Ich wählte zu meinem Versuche die von J. Nivière[1]) vorgeschlagene Methode: Glyzerin wird bei 120—130° mit HCl-Gas gesättigt.

Synthese I: Chlorwasserstoff wurde in 6 Stunden eingeleitet. Aus 500 g Glyzerin wurde 175 g zweimal destillierter Körper gewonnen.

Analyse: 0·1724 g verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 15·61 ccm 0·1004-norm. Silbernitratlösung. Gef.: $Cl = 32{\cdot}24\%$. Ber. $32{\cdot}09\%$.

Zersetzungsgeschwindigkeit durch Baryt in Tabelle 6.

Tabelle 6.

$a = b = 0{\cdot}01303$. $V = 68{\cdot}89$ ccm.

t	x	c
2	0·00265	9·81
5	0·00491	9·29
11·8	0·00746	8·72
35	0·00994	7·06

Synthese II: Chlorwasserstoffeinleitung 13 Stunden. Aus 500 g Glyzerin wurden 225 g Chlorhydrin gewonnen.

Analyse: 0·2191 g Substanz verbrauchten 19·63 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 31{\cdot}90\%$.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit (Baryt) wird in Tabelle 7 gegeben.

[1]) Bull. Soc. Chim. France [4] 13, 893 (1913).

Tabelle 7.

$a = b = 0{\cdot}01386.\quad V = 69{\cdot}60$ ccm.

t	x	c
2	0·00309	10·35
5	0·00559	9·75
12	0·00838	9·19
35	0·01090	7·59

Die Reaktionsprodukte sind von verschiedener Zusammensetzung[1]). Interessant ist der Vergleich mit der Zersetzungsgeschwindigkeit für eine Probe eines „α-Glyzerinchlorhydrins" des Handels (Tabelle 8).

Tabelle 8.

$a = b = 0{\cdot}01395.\quad V = 69{\cdot}43$ ccm.

t	x	c
3	0·00361	8·34
10	0·00704	7·30
25	0·00940	5·93
59	0·01082	4·20

Diese enthält viel mehr der symmetrischen Verbindung als die rohen Reaktionsprodukte der Synthesen. Vielleicht ist es in diesem Falle möglich, den Verlauf einer Synthese so zu leiten, dass man die eine Isomere praktisch genommen rein erhält. Es ist dies eine sowohl praktisch als theoretisch wichtige Aufgabe, und hoffe ich, über Versuche in dieser Richtung bald berichten zu können.

c) Addition von Hypochlorit an Allylalkohol.

Diese wurde zuerst von L. Henry[2]) und später von M. Hanriot[3]) bewerkstelligt. Sie sind beide der Auffassung, dass hierbei β-Monochlorhydrin gebildet wird, wobei Hanriot jedoch dieses für nicht völlig sicher hält. (Er fand indessen für diese Verbindung und für die aus Glyzerin dargestellte „β-Verbindung" denselben Siedepunkt.) Henry[4]) will dagegen die Konstitution derselben als bewiesen ansehen (Reduktion), eine Auffassung, die auch R. Wegscheider und F. Zmerzlikar gehabt haben[5]), indem sie in dieser Weise erhaltenes Monochlorhydrin für die Darstellung des symmetrischen Monoacetins benutzt haben.

[1]) Hanriot hat (loc. cit.) bemerkt, dass bei Gegenwart von Glyzerin das Monochlorhydrin nicht unzersetzt destilliert werden kann. Vielleicht kann wenigstens zum Teil hierdurch eine Ungleichheit der Produkte verursacht werden.

[2]) Bull. Soc. Chim. France **22**, 287 (nach Hanriot).

[3]) Ann. Chim. Phys. [5] **17**, 76 (1879).

[4]) Chem. Zentralbl. 1897, I, 741.

[5]) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1128.

Bei meiner Darstellung des Chlorhydrins habe ich nach der von Hanriot gegebenen Vorschrift mit einer unbedeutenden von den letztgenannten Autoren angegebenen Veränderung gearbeitet. Das erhaltene Produkt siedete sehr konstant bei 120° (13 mm). Siedepunkt nicht korr., freie Flamme.

Analyse: 0·2305 g Substanz verbrauchten 20·00 ccm 0·1045-*norm.* Silbernitrat; 0·1944 g gaben 0·1100 g Wasser und 0·2316 g Kohlensäure

	Ber.	Gef.
Cl	32·09 %	32·15 %
H	6·38 „	6·33 „
C	32·58 „	32·49 „

Zuerst wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der gesamten erhaltenen Substanzmenge bestimmt.

Tabelle 9.

Natron.

$a = b = 0{\cdot}01366$. $V = 69{\cdot}96$ ccm.

t	x	c
3	0·00335	7·92
8	0·00596	7·09
15	0·00771	6·32
54	0·01009	3·83

Die gebildete Verbindung hat, wie die Zersetzungsgeschwindigkeit in Tabelle 9 angibt, verglichen mit derselben in Tabelle 8, ungefähr dieselbe Zusammensetzung als das „α-Monochlorhydrin" des Handels! Es ist freilich nach dem früher Angeführten nicht zweifelhaft, dass das Verhältnis der beiden Verbindungen im Gemisch je nach den Versuchsbedingungen etwas verschieden ist, dass aber zufälligerweise reines β-Chlorhydrin hier gebildet werden soll, muss als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Unten habe ich zu zeigen versucht, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Körpers etwa von der Grössenordnung 1 oder vielleicht 0·5 ist.

Dass hier wirklich ein Gemisch vorlag, war durch Destillation leicht zu zeigen. Die Hauptportion wurde durch eine Destillation in zwei Fraktionen geteilt (kleiner Dephlegmator mit fünf Kugeln): teils einige Gramme des am niedrigsten siedenden (I), teils das am höchsten siedende (II, $^2/_3$ der ganzen Menge).

Analyse auf I: 0·1989 g verbrauchten 17·29 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat.

Analyse auf II: 0·2714 g verbrauchten 23·46 ccm Silbernitrat.

		Ber.	Gef.
I	*Cl*	32·09 %	32·27 %
II	*Cl*	32·09 „	32·09 „

Zersetzungsgeschwindigkeiten mit Natron.

Tabelle 10.

Fraktion I.

$a = b = 0{\cdot}01346. \quad V = 69{\cdot}79$ ccm.

t	x	c
3	0·00378	9·67
8	0·00668	9·15
15	0·00849	8·47
54	0·01097	6·06

Tabelle 11.

Fraktion II

$a = b = 0{\cdot}01356. \quad V = 69{\cdot}88$ ccm.

t	x	c
3	0·00299	6·96
8	0·00538	6·06
15	0·00706	5·34
54	0·00932	3·00

Es ist deutlich, dass das durch Addition von Hypochlorit zu Allylalkohol erhaltene Produkt ein Gemisch von zwei Isomeren darstellt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt [z. B. Wegscheider[1])], die β-Verbindung auf anderen Wegen darzustellen, wobei indessen keine einheitlichen Produkte erhalten worden sind. Ich selber habe bisher bei den zu diesem Zweck angestellten Versuchen kein besseres Glück gehabt.

d) Addition von Chlorwasserstoff zu Glyzeringlyzid.

Soweit ich habe finden können, ist A. Bigot[2]) der einzige, der bisher die Einwirkung von Säuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff usw.) auf Glyzeringlyzid untersucht hat. Er erhielt mit Chlorwasserstoff ein Monochlorhydrin, das bei 125° (8 mm) siedete, und schrieb diesem α-Konstitution zu, ohne hierfür sichere Gründe angeben zu können.

Die Synthese wurde von mir in der folgenden Weise ausgeführt: 9 g Glyzid wurden in absolutem Äther gelöst und trockener Chlorwasserstoff einige Stunden unter Kühlung mit Wasser langsam eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich und teilt sich schliesslich in zwei Schichten. Wenn die untere Schicht nicht mehr zunahm, wurde der

[1]) Loc. cit.

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] 22, 487 (1891).

Gasstrom unterbrochen, wonach nach einigen Stunden der Äther im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde im Vakuum durch festes Kali von dem meisten Chlorwasserstoff befreit. Schon das Rohprodukt zeigte konstanten Siedepunkt: 129° bei 19 mm (nicht korr.).

Analyse der zweimal destillierten Substanz: 0·2447 g entsprachen 21·15 ccm 0·1045-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 32{\cdot}03\,\%$.

Zersetzungsgeschwindigkeit mit Natron.

Tabelle 12.

$a = b = 0{\cdot}01365.\quad V = 69{\cdot}95$ ccm.

t	x	c
2	0·00302	10·4
5	0·00550	9·89
15·5	0·00897	9·06
38	0·01093	7·75

Tabelle 13.

$a = b = 0{\cdot}00697.\quad V = 145{\cdot}57$ ccm.

t	x	c
4	0·00167	11·3
10	0·00296	10·6
27	0·00445	9·38
70	0·00556	8·09

Diese Tabellen zeigen, dass auch hier kein reines α-Chlorhydrin vorliegt. (Wird c für β-Chlorhydrin $= 1$ gesetzt, kann der Gehalt von diesem zu etwa 10—15 % geschätzt werden.) Ein Vergleich zwischen Tabelle 12 und Tabelle 13 gibt auch an, dass die Konstanten mit der Verdünnung wachsen.

e) Reinigungsversuche.

Der erste Darsteller der beiden isomeren Glyzerinchlorhydrine, M. Hanriot, hat für die α-Verbindung den Siedepunkt zu 139° bei 18—20 mm bestimmt[1]), für die β-Verbindung zu 146° bei demselben Drucke. Von anderen Forschern sind andere Siedepunkte aufgegeben worden: R. Wegscheider und F. Zmerzlikar[2]) 136° bei diesem Drucke, A. Grün und A. Skopnik[3]) 130—131° bei 18 mm usw. Die Abweichungen sind wohl teils aus verschiedenen Versuchsbedingungen, teils aus verschieden zusammengesetzten Präparaten zu erklären, wobei

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **17**, 72 (1879).

[2]) Loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3750 (1909).

wahrscheinlich die ersteren am meisten von Belang sind. Selbst habe ich für zwei verschiedene Präparate den Siedepunkt in der folgenden Weise bestimmt: Gewöhnlicher Fraktionierkolben mit weitem Halse stand bis zur inneren Oberfläche in einem Bade von Woods Metall, dessen Temperatur etwa 145—150° betrug. Term. korr., in Dampf.

Reine α-Verbindung (Tabelle 1): 113·5° bei 10·5 mm oder 129° bei 22 mm. Unreine α-Verbindung (Tabelle 8): 115° bei 10·5 mm.

Differenzen von dieser Grössenordnung erhält man oft bei sehr kleinen Veränderungen der Versuchsbedingungen, sie können auch nicht zu Beurteilung des Reinheitsgrades der Präparate benutzt werden. Etwas besser verhält es sich mit den spezifischen Gewichten. Ich fand hier:

Für reine α-Verbindung (Tabelle 1): $D_{20} = 1{\cdot}3215$ (im Mittel).

Für Chlorhydrin Tabelle 15: $D_{20} = 1{\cdot}320$ und $D_0 = 1{\cdot}337$.

„ „ „ 8: $D_{20} = 1{\cdot}3205$.

Hanriot fand: α-Verbindung $D_0 = 1{\cdot}338$, β-Verbindung $D_0 = 1{\cdot}328$. Kleine Verunreinigungen können nicht durch die spezifischen Gewichte entdeckt werden, wohl aber grössere. Inwieweit Hanriot reine α- oder β-Verbindung in den Händen gehabt hat, mag dahinstehen.

Die Reinigungsversuche bezweckten vor allem die Reindarstellung der in überwiegender Menge im Handelsprodukt auftretenden α-Isomere. Wegscheider und Zmerzlikar hatten betreffs dieser gefunden, dass sie durch Destillation von β-Isomere getrennt werden kann. Meine Destillationen wurden mit den im Laboratorium gewöhnlich zu diesem Zwecke benutzten Apparaten vorgenommen.

Da ich zu meinen kinetischen Versuchen nur sehr kleine Mengen Substanz brauchte (einige Gramme), habe ich die Trennungen mit einem gewöhnlichen Claisenkolben angefangen. Um die Genauigkeit der Messungen zu zeigen, teile ich hier die auf jeder Fraktion unter identischen Bedingungen gemachten vier Parallelbestimmungen mit. — Aus 115 g Monochlorhydrin wurden zuerst 55 g abdestilliert (Fraktion I in Tabelle 14), aus Fraktion I wiederum 30 g (Fraktion II), daraus 13 g (Fraktion III), aus welcher zuletzt durch zwei Destillationen 4 g isoliert wurden (Fraktion IV). In Tabelle 14 bedeuten die unter 1, 2, 3 und 4 angegebenen Zahlen die verbrauchten ccm 0·1027-norm. Baryt in jedem Versuche. M = Mittelwert, aus welchem c berechnet worden ist; Cl = Chlorgehalt in Prozenten. Eine Fraktion wurde auf Kohlenstoff und Wasserstoff analysiert:

I 0·1530 g gaben 0·1845 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser

II 0·1613 g „ 0·1942 g „ „ 0·0942 g „

	Gef. I	Gef. II	Ber.
C	32·89 %	32·84 %	32·58 %
H	6·44 „	6·53 „	6·38 „

Tabelle 14.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01329.$

Fraktion	Cl	t	V	1	2	3	4	M	c
I	—	10	68·92	4·47	4·44	4·49	4·50	4·47	7·57
II	31·99	10	84·12	5·69	5·67	5·66	5·69	5·68	8·20
III	32·11	10	85·00	6·00	5·97	5·99	5·98	5·98	8·95
IV	31·78	10	81·22	5·91	5·94	5·92	5·95	5·93	9·72

Eine bessere Vorstellung vom Reinheitsgrad der Fraktion IV gibt vielleicht Tabelle .15.

Tabelle 15.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01404. \quad V = 69{\cdot}51$ ccm.

t	x	c
2	0·00320	10·53
5	0·00588	10·26
12	0·00867	9·58
35	0·01121	8·06

Die reinste in dieser Weise erhaltene Fraktion entspricht etwa dem rohen Gemisch in Tabelle 7! Ein nicht viel besseres Resultat erhielt ich, wenn ich statt des Claisenkolbens einen kleinen Dephlegmator mit vier Kugeln (15 cm hoch) benutzte. Es war hier offenbar notwendig, besser wirkende Fraktionieraufsätze zu verwenden.

Unter den vorhandenen verschiedenen Modifikationen derselben habe ich anfangs einen modifizierten Hempelschen Aufsatz gewählt, welcher nach den Angaben der Literatur auch für Vakuum verwendbar ist. Das innen 2 cm weite, unten zu einer Kugel erweiterte Rohr war — von Kugel bis Ansatzrohr — 34 cm lang und zu $^3/_4$ mit Glasperlen gefüllt. Mit diesem Apparat wurde aus 400 g Rohprodukt, dessen Zusammensetzung etwa durch den Wert $c = 10{\cdot}0$ bei $a = 0{\cdot}014$ und $t = 2$ angegeben wird, ungefähr ein Drittel vom leichtflüchtigsten Anteile abdestilliert und dann die Zusammensetzung bestimmt.

Analyse: 0·1714 g verbrauchten 15·29 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 31{\cdot}76$ %.

Tabelle 16.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01458. \quad V = 70{\cdot}18$ ccm.

t	x	c
2	0·00342	10·51
5	0·00620	10·15
12	0·00906	9·38
35	0·01170	7·96

Ein Vergleich zwischen den beiden Werten auf c, 10·0 und 10·51, ergibt den erreichten sehr kleinen Grad von Reinigung. Da in diesem Falle der Aufsatz auch aus anderen Rücksichten unvorteilhaft war, ging ich mit einem Rohre nach Le Bel-Henninger[1]) weiter (sechs Kugeln): Aus 200 g Gemisch (Zusammensetzung nach Tabelle 16) wurden zuerst 90 g und aus diesen 36 g isoliert.

Analyse des erhaltenen Produktes: 0·1873 g verbrauchten 16·93 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 32{\cdot}18\,^0/_0$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01429. \quad V = 69{\cdot}94$ ccm.

t	x	c
2	0·00342	11·01
5	0·00618	10·66
12	0·00910	10·22
35	0·01177	9·34

Wie ersichtlich, haben wir hier eine nur wenig (vielleicht 5 $^0/_0$ oder etwas mehr) verunreinigte α-Verbindung. Man muss demnach annehmen, dass es möglich ist, aus Glyzerinchlorhydrin wenigstens die genannte Isomere durch Destillation rein darzustellen. Die Schwierigkeit ist, zu konstatieren, dass die andere Isomere verschwunden ist, und bisher liegt zu diesem Zwecke keine andere Methode vor als die hier benutzte.

Ich habe es nicht gedacht, in diesem Zusammenhange über die Eigenschaften der reinen β-Verbindung berichten zu können, wollte durch die folgenden Versuche nur zu einer Vorstellung über ihre Zersetzungsgeschwindigkeit gelangen, um die schon erhaltenen Resultate besser deuten zu können.

---

[1]) Von Hanriot selbst zur Darstellung der „reinen" Glyzerinchlorhydrine benutzt.

Beim Versuche mit dem Hempelschen Aufsatze ergaben die im Kolben zurückbleibenden 25 g, nach gebührender Reinigung, eine alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit, die derjenigen des „α-Chlorhydrins" des Handels sehr nahe kam (vgl. Tabelle 8), also vielleicht von β-Chlorhydrin etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge enthielt[1]).

Da die Isolierung der reinen β-Isomere durch Destillation aus dem synthetischen Produkt, wenn nicht unmöglich, so doch sehr zeitraubend sein muss, und man ausserdem Gefahr läuft, dass Zersetzungen gerade in den höchstsiedenden Anteilen eintreten sollen, habe ich die Verwendbarkeit einer anderen Anreicherungsmethode versucht. Behandelt man nämlich das rohe Reaktionsprodukt mit einer zur Zerstörung des totalen Chlorhydrins unzureichenden Menge Kali und entzieht dem Rückstand das übrig gebliebene Chlorhydrin, muss in diesem der Gehalt an β-Verbindung gesteigert sein.

Ich versetzte also das aus Glyzerin erhaltene Produkt (mit Äther gemischt) mit der Hälfte der äquivalenten Menge festem Kali unter Turbinieren und Kühlen. Das Turbinieren wurde über Nacht fortgesetzt. Nach schwacher Erwärmung des Produktes wurde schliesslich das Kaliumchlorid abgesaugt und gewaschen und die Lösung fraktionierter Destillation unterworfen. Ich erhielt etwas weniger als die theoretische Menge des Chlorhydrins zurück, welches etwas mehr von der β-Verbindung enthielt als der durch Tabelle 8 gegebenen Zusammensetzung entspricht: $c = 7.65$, $t = 3$ und $a = 0.01323$. Durch erneuerte Behandlung des Destillats mit Kali (50 % der erforderlichen Menge) gelangte ich zu einem Produkt mit folgendem Geschwindigkeitskoeffizienten[2]):

Tabelle 18.

$a = b = 0.01419$. $V = 69.87$ ccm.

t	x	c
4	0·00397	6·84
11	0·00669	5·71
30·2	0·00902	4·07
110	0·01044	1·78

Während man demnach durch Behandlung mit Kali in beschriebener Weise etwa die Hälfte der benutzten Menge angereichert erhält, erreicht man mit dem Le Bel-Henninger Aufsatze — mit einer Destillation — zwar eine entsprechende Anreicherung aber mit weniger Ausbeute.

---

[1]) C für β-Chlorhydrin zu 1 geschätzt! Vgl. unten!

[2]) Die Analyse zeigte einen Wassergehalt von etwa 5 %, was jedoch hier von keinem Belang ist.

Aus 100 g Gemisch, das, wie oben, etwas mehr β-Verbindung als dasjenige in Tabelle 8 enthielt, isolierte ich 12 g des schwerflüchtigsten Teiles.

Analyse: 0·2193 g entsprachen 19·47 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 31{\cdot}61\,\%$.

Die alkalische Zersetzung zeigt Tabelle 19.

Tabelle 19.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01438$. $V = 70{\cdot}02$ ccm.

t	x	c
4	0·00379	6·22
13	0·00682	4·83
36	0·00900	3·23
106	0·01041	1·72

Die Zusammensetzung dieses Produktes weicht nicht viel von demjenigen in Tabelle 18 ab. Stellt man aus x und c graphisch eine Kurve dar, so ersieht man vom Verlauf derselben, dass die letzten Werte sich denjenigen der reinen β-Verbindung nähern. Ich habe aus dieser Tabelle c für dieselbe zu 0·5—1 geschätzt. Es bietet dies Verfahren zweifellos einen Weg zur Darstellung des β-Chlorhydrins. — Da ich aber nun weiter ging und von neuem zersetzte, zeigte es sich, dass die Verhältnisse etwas mehr kompliziert waren, so dass, trotzdem die Versuchsbedingungen mit den vorigen beinahe identisch waren, das resultierende Produkt eine viel höhere Zersetzungsgeschwindigkeit zeigte als dasjenige, von welchem ich ausgegangen war. Die Zusammensetzung entsprach der folgenden Tabelle.

Analyse: 0·1470 g verbrauchten 13·04 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat: $Cl = 31{\cdot}58\,\%$.

Tabelle 20.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01437$. $V = 70{\cdot}01$ ccm.

t	x	c
4·5	0.00521	8·79
12	0·00837	8·09
26	0·01035	6·89
46	0·01124	5·43

Nach diesem Resultate habe ich es als nötig angesehen, die alkalische Zersetzung der Glyzerinmonochlorhydrine von präparativem Gesichtspunkte aus einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

5. Glyzerindichlorhydrine.

a) Addition von Chlor zu Allylalkohol.

Die Vereinigung wurde ausgeführt in ungefährer Übereinstimmung mit den Angaben von H. Hübner und K. Müller[1]). Sie legen Gewicht darauf, dass der Allylalkohol gut getrocknet ist. Ich fand, dass die Handelsware zu diesem Zweck direkt benutzt werden kann. Das erhaltene Produkt wurde zuerst mit Kali in Vakuum gesetzt, dann mit wenig Wasser gewaschen und rektifiziert. 100 g Allylalkohol geben 60—70 g destilliertes Chlorhydrin, unabhängig davon, ob man Lösungsmittel (CCl_4) für den Alkohol oder kein solches verwendet. Siedepunkt: 184·9—185·4° bei 769 mm (korr.) (Hübner und Müller: 184°). $D_{20} = 1{\cdot}359$.

Analyse: 0·1661 g verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 24·44 ccm 0·1051-norm. Silbernitrat und 0·3687 g gaben 0·1616 g Wasser und 0·3770 g Kohlensäure.

	Cl	*C*	*H*
Ber.:	55·00 %	27·92 %	4·69 %
Gef.:	54·84 „	27·89 „	4·90 „

Die Frage, inwieweit das durch Addition von Chlor an Allylalkohol erhaltene Produkt einheitlich ist [Brom gibt mit Allylalkohol zwei Isomeren[2])], ist durch die kinetischen Tabellen entschieden. Die Verwendbarkeit des alkalimetrischen Titrierens wurde, wie im vorigen Falle, durch besondere Versuche untersucht. Es mag als überflüssig angesehen werden, dieselben hier anzuführen.

Versuche mit Baryt.

Tabelle 21.

$a = b = 0{\cdot}03329$. $V = 29{\cdot}57$ ccm.

t	*x*	*c*
20	0·00672	0·38
52	0·01208	0·33
115[3])	0·01669	0·33
300	0·02638	0·38

Tabelle 22.

$a = b = 0{\cdot}00827$. $V = 119{\cdot}61$ ccm.

t	*x*	*c*
64	0·00156	0·44
114	0·00236	0·42
340	0·00437	0·40
910	0·00648	0·48

Die Koeffizienten nehmen erst ab, um gegen Ende zu steigen. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit des α-α_1-Dichlorhydrins etwa 150 mal grösser ist, ist es klar, dass das von mir dargestellte Präparat nur

1) Lieb. Ann. **159**, 179 (1871).

2) A. Bigot, Ann. Chim. Phys. [6] **22**, 445 (1891).

3) In diesem Versuche $a = 0{\cdot}03099$, $V = 28{\cdot}61$ ccm.

Spuren dieser Verbinduug enthalten kann. Dass der Koeffizient am Ende eine steigende Tendenz anzeigt, hängt wohl davon ab, dass das gebildete Epichlorhydrin selbst mit Alkali reagiert, oder vielleicht erst Wasser addiert und dann von Alkali zersetzt wird. Übrigens kann vielleicht Alkali auch unter direktem Ersatz von Chlor durch Hydroxyl einwirken. — Die angeführten Tabellen zeigen auch, dass eine verdünnte Lösung eine grössere Konstante bewirkt.

b) Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Epichlorhydrin.

Von Anfang an ist man damit einverstanden gewesen, dass hier ein einheitliches Produkt, α-α_1-Dichlorhydrin, gebildet wird. Schon M. Reboul[1]), der zuerst diese Methode benutzte, machte die Bemerkung, dass dasselbe einen sehr konstanten Siedepunkt zeigte, was auch H. Hübner und K. Müller[2]) auffiel, welche schreiben: „Man hat selten Verbindungen, die beständiger sieden als diese". Als bewiesen durfte ihre Konstitution bis jetzt nicht angesehen werden.

Hübner und Müller (loc. cit.) haben die Synthese beschrieben. Epichlorhydrin wird zuerst mit konzentrierter Salzsäure, dann mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, dann wird gewärmt, ausgesalzt, getrocknet und schliesslich destilliert. Folgende Methode gab auch ein gutes Resultat: Zu $2^1/_2$ Volumen konzentrierter Salzsäure, mit kaltem Wasser gekühlt, wurde 1 Volumen Epichlorhydrin langsam zugesetzt. Nach einer Viertelstunde verdünnte ich mit Wasser und extrahierte einige Male mit Äther. Epichlorhydrin gibt in dieser Weise etwa sein gleiches Gewicht Dichlorhydrin. Siedepunkt 175·5—176·0° (Term. korr. in Dampf) bei 773 mm. Analyse: 0·2066 verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 30·51 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat, und 0·1135 gaben bei Verbrennung 0·0496 g Wasser und 0·1157 g Kohlensäure.

	Cl	*C*	*H*
Ber:	55·00 %	27·91 %	4·69 %
Gef.:	54·83 „	27·80 „	4·89 „

Die Tabellen 23 und 24 zeigen die Zersetzungsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung. (Vgl. S. 738.)

Die Koeffizienten zweiter Ordnung sind in Anbetracht der grossen Geschwindigkeit tadellos, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Messungen beinahe nur auf der späteren Hälfte der Umsetzung liegen, und dass daher diese Substanz, wenn die Reaktion in ihrem ganzen

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **60**, 5 (1860).
[2]) Lieb. Ann. **159**, 176 (1871).

Versuche mit Natron.

Tabelle 23.

$a = b = 0{\cdot}01310.\quad V = 69{\cdot}49$ ccm.

t	x	c
1	0·00642	73·3
2	0·00867	74·7
3·5	0·01013	74·4
7	0·01135	70·7

Tabelle 24.

$a = b = 0{\cdot}006545.\quad V = 144{\cdot}88$ ccm.

t	x	c
1	0·00226	80·5
2	0·00330	77·9
5	0·00468	76·7
10	0·00547	77·7

Verlaufe untersucht werden konnte, vielleicht auch dasselbe Abnehmen der Koeffizienten darbieten sollte wie die übrigen Chlorhydrine. Die Konstanten sind auch wie anderswo grösser mit steigender Verdünnung.

Man muss es als ziemlich sicher ansehen, dass das aus Epichlorhydrin und Salzsäure — in der beschriebenen Weise — bereitete Dichlorhydrin reine α-α_1-Verbindung ist, denn schon Spuren der Isomere sollten in der Konstante bemerkbar sein wegen des sehr viel kleineren Wertes derselben für die α-β-Isomere.

c) α-α_1-Dichlorhydrin aus Glyzerin.

Ich untersuchte hier nur das Handelsprodukt, welches jedenfalls aus Glyzerin hergestellt ist. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glyzerin in Eisessiglösung sollen zwei Verbindungen gebildet werden. Während einige Verfasser [B. Tollens[1]), Müller und Hübner[2])] diese mit den beiden isomeren Dichlorhydrinen identifizieren und dasselbe mit Analysen beweisen wollten, ist es V. Markownikoff[3]) gelungen, aus den höher siedenden Fraktionen, die langsamer mit Alkali reagieren, ein Acetodichlorhydrin zu isolieren. Er hat auch durch Oxydationsversuche zu zeigen versucht, dass sich kein α-β-Dichlorhydrin in den Reaktionsprodukten befindet. Wahrscheinlich enthält der zwischen 174—184° siedende Teil alle diese Verbindungen.

Zersetzungsgeschwindigkeit durch Natron.

Tabelle 25[4]).

$a = b = 0{\cdot}007624.\quad V = 116{\cdot}55$ ccm.

t	x	c
2	0·00405	74·1
3	0·00480	74·2
5	0·00546	66·4
9	0·00623	65·4

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 174 (nach Markownikoff).
[2]) Loc. cit.
[3]) Lieb. Ann. 208, 352 (1881).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 355 (1912).

Andere Versuche gaben auch eine Konstante, die durchschnittlich etwa 10 % niedriger war als diejenigen der Tabellen 23 und 24. Welche Verunreinigung, die im Produkte enthalten ist, lässt sich ohne Kenntnis der Darstellungsmethode nicht sagen. Die Analyse ergab: 0·1381 g verbrauchten 21·24 ccm 0·1000-norm. Silbernitrat.

Cl: Gef. 54·54 %; Ber. 55·00 %.

d) Addition von Hypochlorit an Allylchlorid.

Über die Konstitution der bei dieser Reaktion entstehenden Verbindung ist man verschiedener Ansicht gewesen. H. von Gegerfelt[1]) scheint die ersten Versuche auf diesem Wege gemacht zu haben. Da das gebildete Rohprodukt ziemlich vollständig zwischen 180—183° destillierte, hat er den Schluss gezogen, dass die α-α_1-Isomere, praktisch genommen, nicht anwesend war. L. Henry[2]) hat dasselbe zu α-β-Dichlorpropionsäure oxydiert, wodurch ihre Konstitution als bewiesen angesehen wurde. Später erwidert Henry[3]) auf eine Bemerkung von M. Tiffeneau[4]), dass es nicht ausgeschlossen sei, dass bei der Vereinigung dieser Körper auch α-α_1-Verbindung gebildet werde. Doch wäre es wahrscheinlich wegen des Einflusses des schon vorhandenen Chlors, dass die Hydroxylgruppe hauptsächlich an die CH_2-Gruppe angelagert werde.

Die Synthese wurde nach der Beschreibung Gegerfelts ausgeführt. Das Rohprodukt siedete beinahe ohne Rückstand binnen zwei Graden, und dasjenige, welches zur untenstehenden Tabelle Verwendung fand und noch zweimal destilliert worden war, bei 182—182·5° (776 mm. Term. korr., in Dampf). Es hatte neutrale Reaktion.

Analyse: 0·1675 g verbrauchten 24·74 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat.

Cl: Ber. 55·00 %; Gef. 54·84 %.

Tabelle 26.

Natron.

$a = b = 0{\cdot}01347$. $V = 69{\cdot}80$ ccm.

t	x	c
4	0·00476	10·1
12	0·00524	3·94
60	0·00624	1·07
418	0·01001	0·514

1) Lieb. Ann. 154, 247 (1870).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 414 (1874).
3) Zentralblatt 1902, I, 1316.
4) Zentralblatt 1902, I, 1092.

Das Resultat ist unzweideutig. Wird zu $t = 0$ extrapoliert, so ist $c_0 = 25$, was etwa $^1/_3$ ($^{25}/_{78}$) α-α_1-Dichlorhydrin entspricht. Schon vorher hat Evans (vgl. oben) die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Additionsproduktes mit Natron bestimmt. Ich führe hier seine Bestimmung an.

Tabelle 27.

Nach Evans.

t	$\frac{x}{a-x}$	c
0·5	0·1514	30
1	0·2755	27
2	0·4738	23
3	0·6642	22
5	0·9574	19
7	1·190	17

Evans findet selbst durch Extrapolieren $c_0 = 32$, was in guter Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Werte steht. Wie dann die Nichtübereinstimmung zwischen den Konstanten bei halber Umsetzung, hier kleiner als 1, bei ihm etwa 18, erklärt werden soll, mag dahinstehen. Ein Vergleich mit dem Wert für reines α-β-Dichlorhydrin macht es wahrscheinlich, dass die von mir gefundenen Konstanten richtig sind[1]).

Aus Obenstehendem ist es klar, nach welchen Richtungen diese Untersuchungen fortgesetzt werden: Ich beabsichtige teils den Abschluss mit den Glyzerinchlorhydrinen und einigen Derivaten derselben, ferner habe ich mir vorgenommen, auch eine gleichartige, ziemlich vollständige Untersuchung mit einigen anderen Chlorhydrinen zu machen, mit denen die Arbeiten schon im Gang sind.

[1]) *Bemerkung:* Die Messungen Evans über Monomethyl-, asymmetrisches Dimethyl- und Trimethyläthylenchlorhydrin beweisen, dass die untersuchten Produkte auch Gemische, aber keine einheitlichen Verbindungen sind.

Lund, Chemisches Laboratorium der Universität.
Januar 1917.

Über den Begriff der chemischen Elemente.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 15. 5. 17.)

Kürzlich hat F. Paneth[1]) folgende Begriffsbestimmung der chemischen Elemente vorgeschlagen[2]): „Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann. Stoffe, die dieser Definition genügen, gelten als ein und dasselbe Element, wenn sie, einmal miteinander gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können.“ Durch diese Begriffsbestimmung wird ausgedrückt, dass die sogenannten isotopen Elemente als ein Element zu betrachten sind. Von einem solchen Element gibt es dann verschiedene Arten, welche in der Regel durch das Atomgewicht und durch die radioaktiven Eigenschaften unterschieden werden können. Für einen Teil dieser Arten besteht ferner grundsätzlich (wenn auch die wirkliche Ausführung sehr schwierig sein wird) die Möglichkeit, sie auf physikalischem Weg (z. B. durch Diffusion) in zwei oder mehrere Stoffe zu zerlegen. Daher gründet Paneth seinen Elementbegriff auf die Unzerlegbarkeit durch chemische Verfahren. Er schlägt hierdurch eine sehr einschneidende Änderung des bisherigen Elementbegriffs vor und sucht sie insbesondere auch vom Standpunkt des Chemikers zu rechtfertigen. Bedenken gegen die Panethsche Darstellung sind bereits auf Grund seiner vorläufigen Veröffentlichungen von Fajans und Lembert[3]) geltend gemacht worden, welche (im wesentlichen den bisherigen Anschauungen der Chemiker entsprechend) ein Element folgendermassen definieren[4]): „Ein chemisches Element ist ein Stoff, der durch physikalische und chemische Methoden nicht zerlegt wurde und nicht als Gemisch anderer Stoffe erkannt worden ist.“ Trotzdem wird es nicht überflüssig sein, auf die Frage näher einzugehen, ob die Panethsche Begriffsbestimmung wirklich den Bedürfnissen der Chemiker entspricht[5]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 171 (1916).

[2]) A. a. O. S. 198.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **95**, 331 (1916).

[4]) S. 335.

[5]) Die nachfolgenden Darlegungen habe ich im wesentlichen bereits in der

Den Standpunkt der Chemie stellt **Paneth** im wesentlichen in folgender Weise dar:

1. Ein von **Ostwald** formuliertes Naturgesetz sagt: Wenn zwei Stoffe bezüglich einiger Eigenschaften übereinstimmen, so tun sie es auch bezüglich aller übrigen.

2. Dieses Naturgesetz ist durch die Entdeckung der Isotopie ungültig geworden. Vollständige Übereinstimmung fast sämtlicher Eigenschaften schliesst nicht aus, dass in einzelnen anderen Unterschiede konstatierbar sind. Es ist daher berechtigt, Stoffe, die sich nur in einigen Eigenschaften unterscheiden, als einen Stoff zu betrachten.

3. Durch Mischung von Isotopen kann man beliebig viele neue Stoffe erhalten, die nicht mehr getrennt werden können. Da ein Element ein Stoff ist, der nicht weiter zerlegt werden kann, ist jedes solches Gemisch ein eigenes Element, wenn man verlangt, dass die Eigenschaften eines Stoffes völlig identisch sein müssen. Der Satz, dass Elemente unerschaffbar sind, wird dadurch hinfällig und der Elementbegriff entwertet.

4. Diese Schwierigkeit kann nicht dadurch umgangen werden, dass man solche Gemische als Legierungen aus der Reihe der Elemente ausscheidet und als Elemente nur einheitliche Stoffe anerkennt, weil wir beispielsweise von keinem Blei mit Sicherheit sagen können, dass es einheitlich sei. Man würde also die Definition der Elemente auf eine Eigenschaft gründen, die nicht festgestellt werden kann, und das wäre ein arger Rückschritt.

5. Bei der unter 4. erwähnten Auffassung müsste man sofort für die chemisch nicht mehr zerlegbaren Stoffe eine neue Bezeichnung einführen, da der Begriff der chemisch nicht weiter zerlegbaren Stoffe durch die Entdeckung der Isotopen nichts von seiner Wichtigkeit für die Chemie eingebüsst hat.

6. Daher sind zwei Elemente mit demselben Namen zu bezeichnen, wenn sie, einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können. Hierdurch wird erreicht: α. dass der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente nicht aufgegeben werden muss; β. dass die Zahl der chemischen Elemente genau angebbar ist; γ. dass das Spektrum ein Merkmal des chemischen Elements bleibt; δ. dass dadurch die Gleichheit des elektrochemischen Verhaltens ausgedrückt wird. Dem steht als Nachteil gegenüber, dass ein Element nicht mehr ein bestimmtes Atomgewicht hat. Demgemäss ist in Atom-

---

Wechselrede ausgesprochen, die sich an einen Vortrag **Paneths** in der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien am 11. Januar 1916 anschloss.

gewichtstabellen z. B. nicht mehr $Ra\,G = 206{\cdot}0$ aufzuführen, sondern bloss beim Blei darauf aufmerksam zu machen, dass das Atomgewicht wechselnde Werte zeigen kann, falls das Blei aus Uranmineralien stammt.

7. Der Satz von Dalton, dass die letzten Teilchen aller homogenen[1]) Stoffe völlig gleich seien, ist unrichtig.

8. Die radioaktiven Eigenschaften haben für den Chemiker nur geringe Bedeutung[2]).

9. Selbst wenn es gelingen sollte, bei Isotopen chemische Unterschiede zu finden, würden sie zu einem Element zusammenzufassen sein, da zwischen ihnen eine Ähnlichkeit höherer Ordnung besteht.

Diese Panethschen Gesichtspunkte sind im folgenden mit den hier gebrauchten arabischen Ziffern bezeichnet.

Durch seine Definition der Elemente entfernt sich Paneth vor allem von dem Begriff des Stoffes, der in der Chemie schon lange grundlegend ist; die Elemente sind ja nur eine besondere Klasse von Stoffen. Von einem Stoff im Sinn der Chemie verlangt man zweierlei: 1. dass er unter gleichen Bedingungen (einschliesslich Herstellung des gleichen Aggregatzustandes, bzw. der gleichen polymorphen Form) in jeder Beziehung gleiche „innere"[3]) Eigenschaften hat[4]); 2. dass er eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung hat; durch diese letztere Forderung sind die Lösungen im weitesten Sinn oder, wie man früher auch sagte, die Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen, welche (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) die Bestandteile in jedem beliebigen Verhältnis enthalten können, aus der Zahl der chemischen Stoffe ausgeschieden. Die Forderung einer bestimmten Zusammensetzung hat man festgehalten, obwohl die so definierten chemisch reinen Stoffe wahrscheinlich in Wirklichkeit gar nicht existieren, sondern bestenfalls mit grosser Annäherung hergestellt werden können[5]). Gerade diese Idealisierung der wirklichen Verhältnisse hat sich als ausserordentlich nützlich erwiesen. Beide Merkmale eines Stoffs gibt Paneth bei seiner Elementdefinition auf.

I. Gleichheit der Eigenschaften desselben Stoffs. Bei der Aufgabe dieser Forderung für den Stoffbegriff stützt sich Paneth auf den unter

---

[1]) Homogen ist hier im Sinn von chemisch homogen zu nehmen. Denn für Lösungen hat Dalton die Gleichartigkeit der Teilchen nicht behauptet.

[2]) Paneth, S. 188.

[3]) D. h. abgesehen von zufälliger Form, Lage, Geschwindigkeiten u. dgl.

[4]) Vgl. z. B. Horstmann, Theor. Chemie (Graham-Otto 1[2]), S. 5—6 (1885); Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, S. 11 (1900).

[5]) Wald, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 609 (1896).



1. angeführten, von Ostwald ausgesprochenen Satz. Ostwald hat auf diese Formulierung keineswegs so viel Wert gelegt als Paneth. Sie findet sich nur in der von Paneth zitierten 3. Auflage des Grundrisses der allgemeinen Chemie (1899), aber weder in der zweiten, noch in der vierten[1]). Übrigens ist dieser Satz völlig einwandfrei, wenn man ihn richtig versteht; dann führt er aber auch nicht zu dem von Paneth (2.) gezogenen Schluss. Man kann aus der Übereinstimmung einiger Eigenschaften auf die Übereinstimmung aller mit jener nicht unbedingten Sicherheit schliessen, die einem derartigen Induktionsschluss zukommt, wenn man die zu prüfenden Eigenschaften passend wählt, aber keineswegs, wenn man 3—4 Eigenschaften ganz willkürlich herausgreift[2]). Würde man nur Eigenschaften benutzen, die in der betreffenden Körperklasse ziemlich genau additiv oder kolligativ sind, so würde man Isomere nicht oder nur durch die allergenauesten Messungen unterscheiden können. Dass man die zu verwendenden Eigenschaften richtig und je nach der Körperklasse verschieden wählen muss, war den Chemikern stets bewusst. Bei einem bei Zimmertemperatur festen organischen Stoff begnügt man sich häufig mit der Bildungsweise, der Elementaranalyse und dem Schmelzpunkt. Aber bei Stoffen, die im flüssigen Zustand optisches Drehvermögen zeigen, hat man seit langem die Bestimmung des Drehvermögens für unerlässlich erachtet, weil man eben für den Stoffbegriff völlige Identität der Eigenschaften forderte, und hat demgemäss die optischen Antipoden als verschiedene Stoffe betrachtet, obwohl sie in allen Eigenschaften mit Ausnahme jener wenigen übereinstimmen, die mit der Asymmetrie zusammenhängen, und daher ebenso wie die Isotopen eine Ähnlichkeit höherer Ordnung zeigen. Beispielsweise führt die mir gerade zur Hand befindliche 5. Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von Gorup-Besanez (1876) die beiden aktiven Weinsäuren als besondere Stoffe auf, obwohl die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff in diesem Buch noch nicht berücksichtigt wird und daher die grosse theoretische Bedeutung dieser Isomerie noch nicht voll erkannt ist. Würde man den Ostwaldschen Satz so auslegen,

[1]) Schon wenig später (Grundlinien der anorganischen Chemie S. 12 [1900]) stellt Ostwald diesen Satz nicht mehr als primäres Gesetz, sondern als Folge aus dem „Grundgesetz der Chemie“ auf (a. a. O. S. 6), demzufolge an den Körpern nicht alle denkbaren Zusammenstellungen von Eigenschaften vorkommen, sondern nur bestimmte. Dieser Satz ist also von Ostwald vor Küster ausgesprochen worden, welche letzteren Paneth diesbezüglich zitiert.

[2]) Vgl. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 2 (1899): „Es hängt also von der Art der Eigenschaft ab, mit welcher Sicherheit man sie zur Unterscheidung der Stoffe verwenden kann.“

dass wenige beliebig gewählte Eigenschaften zur Identifizierung eines Stoffes genügen, so wären schon die optischen Antipoden eine Widerlegung dieses Satzes. Wenn man aber nicht zugibt, dass der Ostwaldsche Satz durch die Auffindung der Antipoden widerlegt sei, so kann man noch weniger zugeben, dass er durch die Entdeckung der Isotopie ungültig geworden sei (2.). Die Unterschiede zwischen Isotopen (Bildungsweise, Atomgewicht, Radioaktivität) sind keineswegs weniger wichtig als die zwischen optischen Antipoden (Zeichen des Drehvermögens, spiegelbildliche Verschiedenheit der Kristalle, Verhalten gegen andere optisch aktive Stoffe). Überdies haben wir allen Grund anzunehmen, dass bei den optischen Antipoden die Gleichheit aller übrigen Eigenschaften eine völlige ist, während bei den Isotopen die Möglichkeit besteht, dass auch die übrigen Eigenschaften nicht völlig gleich sind. Die Feststellung, dass Stoffe, die sich in einigen, wenn auch nur wenigen Eigenschaften unterscheiden, als ein Stoff betrachtet werden sollen, steht daher in völligem Gegensatz zu der in der Chemie herrschenden Auffassung. Letztere erfordert vielmehr, dass man bei Isotopen zur Prüfung auf stoffliche Identität gerade jene Eigenschaften (Atomgewicht, Radioaktivität) heranzieht, bei denen Unterschiede zu erwarten sind, und bei Auffindung derartiger Unterschiede die stoffliche Verschiedenheit als erwiesen betrachtet.

II. Konstante Zusammensetzung der Stoffe. Die Frage, wann ein Stoff als zusammengesetzt zu betrachten ist, beantwortet Paneth in ganz anderer Weise, als es die Chemiker bisher getan haben. Paneth betrachtet einen Stoff nur dann als zusammengesetzt, wenn er sich in zwei oder mehrere zerlegen lässt, d. h. wenn er Umsetzungen gibt, bei denen nur dieser Stoff verschwindet und dafür zwei oder mehrere andere entstehen. Die Chemiker haben aber bisher einen Stoff nicht bloss dann als zusammengesetzt betrachtet, wenn er sich in mehrere zerlegen lässt, sondern auch dann, wenn es Umsetzungen gibt, bei denen zwei oder mehrere Stoffe verschwinden und nur einer entsteht. Dann wird der entstehende Stoff als aus den verschwindenden bestehend betrachtet. Kurz gesagt, die Chemiker berücksichtigen bei der Beurteilung der Zusammengesetztheit nicht bloss die Zerlegungen, sondern auch die Synthesen[1]). So hat Lavoisier Kohlenstoff und Sauerstoff als Bestandteile des Kohlendioxyds betrachtet, als er nachgewiesen hatte, dass

[1]) Vgl. z. B. Horstmann, Theor. Chemie S. 41 (1885): „Die quantitative Zusammensetzung einer chemischen Verbindung kann man auf zwei Wegen ermitteln, durch Synthese, indem man die Verbindung aus ihren Bestandteilen sich bilden lässt, oder durch Analyse."



Kohlendioxyd aus den genannten Stoffen entstehen kann, obwohl damals eine Zerlegung des Kohlendioxyds in Kohlenstoff und Sauerstoff nicht bekannt war. Demgemäss werden die Chemiker, solange sie ihre bisherigen Anschauungen beibehalten, ein Gemisch isotoper Elemente als zusammengesetzt betrachten auf Grund des Nachweises, dass es aus zwei oder mehreren anderen gebildet werden kann, auch wenn eine Zerlegung des einmal gebildeten Gemisches nicht möglich ist. Dazu kommt aber noch, dass Gemische von Isotopen nach dem gegenwärtigen Stande der Theorie sogar als (durch Diffusion usw.) zerlegbar betrachtet werden müssen, wenn auch die wirkliche Durchführung der Zerlegung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Da man homogene Gemische von Isotopen in stetig veränderlichen Mengenverhältnissen herstellen kann, ist es für den Chemiker geradezu selbstverständlich, sie in die Klasse der Lösungen einzureihen, und er hat daher keine Veranlassung, die Konstanz der Zusammensetzung als Merkmal der Stoffe aufzugeben. Auch die übrigen von Paneth geltend gemachten Bedenken existieren für den Chemiker nicht. Gemische von Isotopen sind keine Elemente, weil sie überhaupt keine Stoffe, sondern Lösungen sind. Es wird also auch der Satz von der Unerschaffbarkeit der Elemente nicht hinfällig (3.), der übrigens mehr eine eindrucksvolle als eine wissenschaftlich strenge Darstellung der Tatsachen ist. Ausserdem muss aber betont werden, dass die Chemiker keineswegs unter allen Umständen an der Unerschaffbarkeit der Elemente festzuhalten gewillt sind; das zeigen jene Arbeiten der letzten Jahre, welche (allerdings erfolglos) Umwandlungen der Elemente anstrebten.

Im einzelnen mag noch folgendes hervorgehoben werden.

Zu 4. ist zu bemerken, dass es keineswegs ein Rückschritt ist, wenn man bei der Darstellung der Tatsachen in geeigneten Fällen (insbesondere, wenn die zur sicheren Entscheidung wünschenswerten Versuche aus irgendeinem Grund nicht ausführbar sind) auch Hypothesen mitverwendet. So war es für die Wissenschaft durchaus förderlich, dass man die Oxyde und Hydroxyde der Alkalien als Verbindungen von Metallen betrachtete, ehe man die Metalle wirklich darstellen konnte; daran kann auch die Tatsache nichts ändern, dass sich in einem anderen Fall (beim Chlor) ein ähnlicher Schluss als irrig erwiesen hat. Bei den isotopen Gemischen liegt die Sache so, dass man die Zusammensetzung vorerst nicht durch Zerlegung ermitteln und auch aus der Bildungsweise oder durch Synthese nicht immer erschliessen kann, weil die Bildungsweise (z. B. beim gewöhnlichen Blei, falls es ein Gemisch ist) unbekannt und die für Synthesen erforderlichen Stoffe nicht in genügender Menge

zugänglich sind. Aber ähnliche Verhältnisse liegen auch sonst nicht selten vor, z. B. bei manchen Mineralien, die isomorphe Mischungen sind, oder bei optisch aktiven Flüssigkeiten mit rascher Autorazemisierung, bei denen die optischen Antipoden nicht rein dargestellt werden können. Die Bestandteile solcher Gemische werden ebenfalls auf Grund von Hypothesen angenommen. Es wäre daher eine arge Geringschätzung der Radiochemie, wenn man nicht die Elemente, die auf Grund der radioaktiven Zerfallserscheinungen erschlossen wurden, als Bestandteile der isotopen Gemische betrachten wollte. In der Tat geschieht dies in der ganzen radiologischen Literatur ohne jedes Bedenken. Man rechnet dabei mit den Atomgewichten dieser Radioelemente, obwohl sie nur aus den Atomgewichten des Radiums, Thoriums und Heliums unter Heranziehung von Hypothesen erschlossen werden können. Inwieweit man daneben noch andere Elemente als die der Uran-, Thorium und Aktiniumreihe als Bestandteile der isotopen Gemische anzunehmen hat, muss nach dem jeweiligen Stand unserer Erfahrung beurteilt werden. Solange kein Grund vorliegt, die Konstanz der Eigenschaften des gewöhnlichen Bleis zu bezweifeln, wird man es als ein besonderes Element zu betrachten haben und sich nur dabei bewusst bleiben müssen, dass es sich möglicherweise als ein Gemisch von Isotopen erweisen kann.

Auch Punkt 5. kann vom Standpunkt des Chemikers nicht als ein wichtiger Einwand gegen die bisherige Auffassung betrachtet werden. Dass für den Chemiker die Beurteilung der Zusammensetzung aus Zerlegungen und Synthesen gleichwertig ist, ist schon gesagt worden. Für ihn sind aber auch chemische und physikalische Trennungsmethoden dort, wo letztere anwendbar sind (d. i. bei Gemengen und Lösungen) gleichwertig. Er wendet beide an und es ist nur eine Frage der experimentellen Zweckmässigkeit, ob die einen oder die anderen vorgezogen werden. Es besteht daher kein Bedürfnis nach einer besonderen Bezeichnung der chemisch nicht zerlegbaren Stoffe.

Somit werden die Chemiker auch nicht zu dem Schluss kommen, dass Elemente, die einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren getrennt werden können, mit demselben Namen zu bezeichnen seien (6.). Dabei können sie es als durchaus zweckmässig anerkennen, zusammengehörige Isotope dadurch zu kennzeichnen, dass in ihrem Namen dasselbe Wort (z. B. Blei in den Bleiisotopen) vorkommt, wie dies von v. Hevesy und Bohr vorgeschlagen wurde[1]). Eine solche Benennung würde nichts an der Auffassung der Chemiker ändern, dass isotope Elemente verschiedene Elemente sind.

[1]) Paneth, S. 189.



Die Vorteile, die aus der Zusammenfassung der Isotopen zu einem Element entstehen sollen (6.), bestehen in der Tat nicht. Die Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente ist, wie schon bemerkt, für den Chemiker kein Glaubensartikel, an dem nicht gerüttelt werden dürfte. Er hat auch angesichts der durch die radioaktiven Erscheinungen bewiesenen Vergänglichkeit mindestens mancher Elemente keine grundsätzliche Bedeutung mehr. Von grundsätzlicher Bedeutung ist gegenwärtig nur der Unterschied zwischen willkürlich beeinflussbaren und nicht beeinflussbaren Vorgängen. Es macht auch keinen Unterschied, ob man die Zahl der Elemente (diese im Sinn der bisherigen Auffassung der Chemie genommen) oder die Zahl der Isotopen nicht angeben kann. Gleichgültig, wie man die Elemente definiert, jedenfalls ist nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens die Zahl der Plätze im periodischen System der Elemente festgelegt, aber nicht die Zahl der Stoffe, die auf einen Platz zu stellen sind. Ebensowenig bietet es einen Vorteil, die Elemente so zu definieren, dass das Spektrum und das elektromotorische Verhalten als für das Element charakteristisch erscheinen. Die Verhältnisse lassen sich durch den Begriff der isotopen Gruppen ebensogut darstellen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich auch, dass der Chemiker nach wie vor an Daltons Auffassung von der Gleichheit aller Atome desselben Elements festhalten kann (7.). Nur die Bewegungszustände im Innern der Atome sind in derselben Weise als veränderlich zu betrachten, wie nach der kinetischen Gastheorie die Geschwindigkeiten der Molekeln.

Nachdrücklicher Widerspruch muss gegen die Auffassung Paneths (8.) erhoben werden, dass die radioaktiven Eigenschaften für den Chemiker nur geringe Bedeutung haben. Von der theoretischen Bedeutung, die ja Paneth nicht gemeint hat, sehe ich ganz ab. Aber es ist das Ziel des analytischen Chemikers, die Zusammensetzung eines ihm vorgelegten Körpers derart zu ermitteln, dass daraus seine Eigenschaften (und zwar insbesondere auch die praktisch wichtigen) erkannt werden können. Dieses Ziel ist allerdings nicht immer vollständig erreichbar. Man sucht sich ihm eben so gut zu nähern, als es die zur Verfügung stehenden Methoden, Substanzmengen und der nach den Zwecken der Untersuchung zulässige Zeit- und Arbeitsaufwand gestatten. Demgemäss verwendet der Chemiker nicht bloss die sogenannten chemischen Methoden, sondern auch Bestimmungen der Dichte, des Lichtbrechungsvermögens, der Drehung der Polarisationsebene, der Kristallform, der elektrischen Leitfähigkeit, elektrischer Potentialdifferenzen, Festigkeitsproben u. dgl.

und zieht, wenn seine eigene Schulung nicht ausreicht, die Mitwirkung geeigneter Fachmänner heran. Bei den Radioelementen sind nun gerade ihre radioaktiven Eigenschaften (Strahlungsvermögen, Lebensdauer) von hervorragender praktischer Bedeutung. Demgemäss kann der Chemiker seine Aufgabe durchaus nicht als erledigt betrachten, wenn er z. B. nachgewiesen hat, dass entweder Radium oder Mesothorium vorliegt, weil diese beiden Stoffe vermöge ihrer sehr ungleichen Lebensdauer sehr verschiedenen Wert haben. In diesem Fall muss er die radioaktiven Methoden heranziehen, wenn sich die Frage nicht auf anderem Wege entscheiden lässt.

Zusammenfassung. Die von Paneth gegebene Begriffsbestimmung der Elemente entspricht den Bedürfnissen der Chemiker nicht. Der Chemiker hat vor allem ein Interesse daran, dass alle auf die innere Beschaffenheit eines Körpers bezüglichen Eigenschaften durch Angabe seiner Zusammensetzung eindeutig bestimmt sind, und muss daher den Stoffbegriff auf völlige Identität aller Eigenschaften gründen; er muss also so viele Stoffe annehmen, als für diesen Zweck erforderlich sind, und demgemäss kann er Isotope nicht als einen Stoff betrachten.

Erst aus diesen Stoffen sucht er die Elemente heraus. Als Kennzeichen für Elemente diente früher, dass sie überhaupt nicht in zwei oder mehrere Stoffe zerlegt oder aus ihnen aufgebaut werden können, jetzt (auf Grund der Rutherfordschen Atomzerfallshypothese), dass sie nicht willkürlich zerlegt oder aufgebaut werden können[1]). Diese Aussonderung der Stoffklasse, welche man Elemente nennt, gibt aber durchaus keine Veranlassung, verschiedene Stoffe als ein Element zu betrachten. Denn das in den meisten Beziehungen identische Verhalten isotoper Elemente wird durch ihre Zusammenfassung zu einer isotopen Gruppe (Elementtypus nach Fajans und Lembert) genügend hervorgehoben, ebenso wie das in den meisten Beziehungen identische Verhalten optischer Antipoden nicht dadurch verdunkelt wird, dass man sie als verschiedene Stoffe auffasst.

[1]) Würden Umwandlungen von Elementen nach Art der von Ramsay behaupteten einwandfrei nachgewiesen, so würde das Kennzeichen der Unzerlegbarkeit noch weiter einzuschränken sein; auch das würde nichts daran ändern, dass die sogenannten Elemente eine besondere Klasse von Stoffen bilden.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Koagulation grobdisperser Goldhydrosole.

Von

Arne Westgren und J. Reitstötter.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 17.)

In dieser Zeitschrift sind in der letzten Zeit zwei sehr wichtige Abhandlungen über die Koagulationskinetik kolloider Lösungen erschienen, erst eine mathematische Theorie von M. von Smoluchowski[1]) und später im Anschluss daran eine allgemeine Übersicht der hierhergehörigen Probleme nebst einem Bericht über eine experimentelle Prüfung der neuen Theorie von R. Zsigmondy[2]).

Die folgende Arbeit muss gegen den Hintergrund der erwähnten Aufsätze gesehen werden, da sie eine auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy ausgeführte neue Kontrolle der Smoluchowskischen Theorie bildet. Wir brauchen also hier weder auf die allgemeine Lage des wichtigen Koagulationsproblemes beim Erscheinen der neuen Gedanken einzugehen, noch die Frage zu behandeln, inwieweit dieselbe mit den älteren Anschauungen auf diesem Gebiete vereinbar sind; diesbezüglich sei auf die sehr vollständigen Publikationen der beiden erwähnten Forscher hingewiesen. Es sollen im folgenden nur kurz von Smoluchowskis Endformeln mitgeteilt und dann über einige Koagulationsmessungen an grobdispersen Goldhydrosolen berichtet werden, deren Ergebnisse mit der Auffassung von v. Smoluchowski und Zsigmondy im besten Einklang stehen.

Theoretisches.

Die neue Theorie ist bekanntlich auf die Hypothese aufgebaut, dass Anziehungskräfte, die wahrscheinlich kapillarer Natur sind, zwischen den Teilchen eines Kolloids wirken. Weiter soll das Zusammentreten der Teilchen, das diese Kräfte anstreben, im stabilen Zustande dadurch verhindert werden, dass die elektrischen Doppelschichten eine Schutz-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. **1917**, Heft 1, S. 1.

wirkung ausüben. Werden aber die Doppelschichten durch Elektrolytzusatz oder in anderer Weise hinreichend entladen, so gewinnen die Anziehungskräfte die Oberhand, und die Koagulation beginnt. Nach Zsigmondy sind dabei zwei Fälle denkbar; entweder ist der Elektrolytzusatz gross genug, um die Wirkung der Doppelschichten ganz aufzuheben, dann verläuft die Koagulation „rasch", oder die Elektrolytkonzentration ist hierfür ungenügend und die Koagulation vollzieht sich nur „langsam". v. Smoluchowskis Überlegungen beziehen sich in erster Linie auf jenen Fall.

Um die mathematische Behandlung der Anziehungswirkung zwischen den Teilchen zu erleichtern, denkt er sich dieselbe von Attraktionssphären umgeben. Diese sind dadurch definiert, dass eine Anlagerung an ein Teilchen nur in demjenigen Fall, aber dann immer geschieht, wenn der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in die Attraktionssphäre des ersten gelangt. Die Grösse dieses Anziehungsgebietes ist also durch einen Attraktionsradius R bestimmt.

Unter der Voraussetzung, dass die Teilchen des Kolloids gleich gross und sphärisch sind, kann man auf Grundlage der bekannten Wegverteilungsformel der Brownschen Bewegung berechnen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Teilchen in die Agglutinationslage geraten. Wenn das Fortschreiten der Koagulation durch die einzig rationelle Weise, d. i. entweder durch Messung der allmählichen Abnahme der Primärteilchenzahl oder durch Auszählung der sämtlichen freien Teilchen — welche letzteren einfach oder mehrfach sein können — gemessen wird, ist es also möglich, die Koagulationsgeschwindigkeit eines Kolloids zu berechnen. v. Smoluchowski findet hierfür die folgenden zwei Ausdrücke:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{\left[1 + \frac{t}{T}\right]^2} \tag{1}$$

und

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}, \tag{2}$$

wo ν_0 die ursprüngliche Zahl der Teilchen, ν_1 die Zahl der Primärteilchen nach der Zeit t vom Anfang der Koagulation und $\Sigma\nu$ die Zahl der sämtlichen Teilchen nach derselben Zeit bedeuten. Die Grösse T, welche für den zeitlichen Verlauf der Koagulation bestimmend ist, bezeichnet v. Smoluchowski als „Koagulationszeit". Sie ist durch die Formel:

$$T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0} \tag{3}$$

definiert, wo R den oben erwähnten Wirkungsradius und D die Diffusions- oder Geschwindigkeitskonstante der Brownschen Bewegung bedeutet, welche letztere durch den bekannten Einsteinschen Ausdruck:

$$D = \frac{H\Theta}{N} \frac{1}{6\pi\eta a} \tag{4}$$

gegeben ist. H ist die Gaskonstante, $83{\cdot}19.10^6$, Θ die absolute Temperatur, N die Avogadrosche Konstante, für welche im folgenden der Wert $60{\cdot}6.10^{22}$ gewählt wird, η ist die innere Reibung des Systems und a der Teilchenradius.

Bei Anwendung der beiden ersten Formeln müssen zwei Umstände berücksichtigt werden. Erstens sind die Formeln nicht im ersten Moment der Koagulation gültig, und zwar muss t im Verhältnis zu $\frac{R^2}{D}$ gross sein. Zweitens darf man nicht vergessen, dass bei der Herleitung der Formeln einige vereinfachende Annahmen bezüglich der Diffusionskonstante und des Wirkungsradius der mehrfachen Teilchen gemacht wurden. Die ersterwähnte Einschränkung spielt nur bei äusserst konzentrierten Systemen eine Rolle und ist bei unserer im folgenden zu beschreibenden Untersuchung von keinem Belang. Grössere Aufmerksamkeit verdient vielleicht die Hypothese über die Eigenschaften der zusammengesetzten Teilchen, auf die wir daher etwas näher eingehen wollen.

Die Gestalt dieser Teilchen ist ja nicht bekannt, und es ist daher natürlich unmöglich, den Reibungswiderstand, dem sie bei ihrer Bewegung im Dispersionsmittel unterworfen sind, zu berechnen. Ebenso weiss man nicht, wie das Attraktionsgebiet durch die Zusammenlagerung der Primärteilchen verändert wird. Diese Schwierigkeit überwindet v. Smoluchowski, indem er auch die mehrfachen Teilchen als Kugeln auffasst und durch die Annahme, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist.

Werden die Formeln nur auf das Anfangsstadium der Koagulation bezogen, so verlieren diese Approximationen selbstverständlich an Bedeutung, weil dann ja nur eine sehr geringe Anzahl mehrfacher Teilchen gebildet sind. Wenn bei den obenerwähnten Untersuchungen von Zsigmondy die Formeln in Übereinstimmung hiermit auf die im ersten Abschnitt der Koagulation gewonnenen Versuchsergebnisse angewandt wurden, stellte sich indessen eine deutliche Proportionalität zwischen Wirkungs- und Teilchenradius der Primärteilchen heraus. v. Smolu-

chowskis Annahme, dass eine derartige Proportionalität auch bei den mehrfachen Teilchen vorhanden ist, scheint daher sehr plausibel zu sein.

Zsigmondys Messungen.

Wie schon erwähnt, hat Zsigmondy eine erste Prüfung der neuen Theorie ausgeführt. Als Untersuchungsobjekt wählte er ziemlich feinkörnige Goldhydrosole, die er mit Kochsalz koagulierte. Der Elektrolytzusatz war dabei so gross, dass maximale Koagulationsgeschwindigkeit eintrat. Seine sämtlichen Versuche wurden also innerhalb des Gebietes der „raschen“ Koagulation ausgeführt.

Um den Zustand im koagulierenden Systeme in gewissen Zeitpunkten nach dem Beginn des Prozesses zu fixieren, wurden davon gleich grosse Proben entnommen, die in bekannten Mengen Gummiarabicum-Lösung gegossen wurden. Das Gummi ist, wie bekannt, ein kräftiges Schutzkolloid und brach deshalb den Koagulationsprozess ab.

Unter Anwendung des bekannten Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskops, dessen Beobachtungsraum durch Abänderung der Anordnung der Systeme entsprechend vergrössert wurde, wurden die Primärteilchen im Ausgangssol und in den Proben ausgezählt. Durch ihre grüne Farbe und Helligkeit konnten sie von den helleren gelben und braunen mehrfachen Teilchen unterschieden werden. Das so eingesammelte Versuchsmaterial, das, wie Zsigmondy betont, nur als vorläufig zu betrachten ist, ermöglicht eine Prüfung der Formel (1). Das Resultat stand in Übereinstimmung mit der Theorie. Für das Verhältnis $\frac{R}{a}$ — des Wirkungsradius zum Teilchenradius — ergab sich nach den zuverlässigsten Reihen 2·6 und 3·1. Die Teilchen müssen einander also sehr nahe kommen, um eine merkliche Wirkung aufeinander auszuüben.

Messungen an grobdispersen Goldhydrosolen.

Auch unsere Untersuchung wurde an Goldhydrosolen und im grossen ganzen nach demselben Schema wie die Zsigmondys ausgeführt. Doch unterschied sich unsere Methode in einigen Punkten von der seinen. Die wichtigste Verschiedenheit ist, dass wir nicht die Primärteilchenzahl ν_1, sondern die Summe der einfachen und mehrfachen $\Sigma\nu$ bestimmten. Zur Teilchenauszählung benutzten wir auch nicht das Spaltultramikroskop, sondern eine von einem von uns schon früher beschriebene Versuchsanordnung[1]). Da diese mit Vorteil nur auf grobdisperse Systeme

[1]) A. Westgren, Inaugural-Dissertation, Upsala 1915, S. 74; Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 93, 231 (1915).



bezogen werden kann, waren die von uns untersuchten Systeme grobkörniger als Zsigmondys. Ausserdem war die Ausgangskonzentration in unseren Versuchen viel geringer als in den seinen, so dass die Koagulation langsamer verlief und dadurch bequemer messend verfolgt werden konnte.

Zur Herstellung der Sole wurde eine Goldchlorwasserstoffsäurelösung vom Gehalt 0·3 g/Liter verwendet. Sie wurde unter Zusatz von Keimen mit Wasserstoffperoxyd reduziert. Wie A. Westgren[1]) bewiesen hat, eignen sich die so erhaltenen Kolloide sehr gut für den Zweck dieser Untersuchung. Die Teilchen sind nämlich praktisch gleich gross. Ihr Reibungswiderstand bei gleichförmiger Bewegung im Dispersionsmittel lässt sich auch gut durch das Stokessche Gesetz ausdrücken[2]). Diese beiden Eigenschaften kommen deutlich zum Vorschein, wenn die Sole in einem Zimmer von konstanter Temperatur aufbewahrt werden. Durch den gleichförmigen Fall der Teilchen bildet sich nämlich dann eine recht scharfe Trennungsfläche heraus zwischen einem oberen teilchenfreien Gebiet des Sols und einem unteren Gebiet, wo die Teilchen noch fallen.

Aus der Verschiebung der Trennungsfläche ergibt sich, wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit. Wenn man daraus nach dem Stokesschen Gesetze die Teilchengrösse berechnet, erhält man dafür Werte, die mit den durch Teilchenauszählung direkt bestimmten sehr gut übereinstimmen.

Einen derartigen Fallversuch geben die Photographien in der Fig. 1 wieder. Man sieht dort vier Goldkolloide, die teils während etwa eines Tages, teils während etwa dreier Tage unberührt und thermostatisch geschützt sedimentiert haben. Die Teilchengrössen der Sole verhalten sich von rechts nach links wie 1, 2, 4 und 8.

Unsere Sole wurden mit einer 10-prozentigen Kochsalzlösung koaguliert. Wie oben erwähnt, ist die Koagulationsgeschwindigkeit bei geringerem Elektrolytzusatz von der Menge desselben abhängig. Man befindet sich dann innerhalb des Gebietes der mehr oder weniger „langsamen“ Koagulation. Bei gesteigerter Elektrolytkonzentration wächst anfänglich die Koagulationsgeschwindigkeit, erreicht aber allmählich eine Grenze, die auch bei sehr grossen Elektrolytzusätzen nicht überschritten wird. Die Koagulation wird dann als „rasch“ bezeichnet.

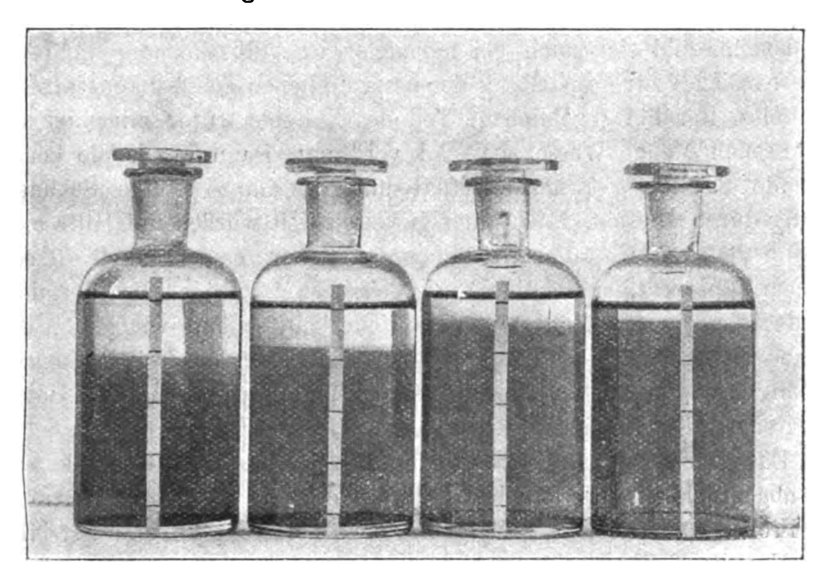
Durch Versuche von Zsigmondy und Reitstötter kennt man

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 193 (1916).

[2]) Vgl. A. Westgren, Diss. 1915, S. 97. K. Svenska Vetenskapsakademiens arkiv f. mat., astr. usw. Bd. **11**, Nr. 8, 18, No. **14**, 9 (1916).

für Goldhydrosole die beiläufige untere Grenze der Kochsalzkonzentration, die eine rasche Koagulation bewirkt. In unseren Versuchen war die



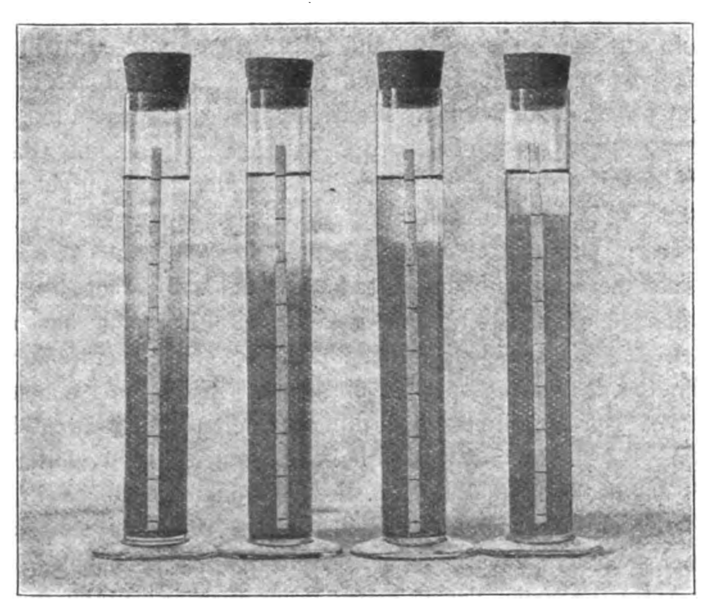


Fig. 1.

Konzentration des Koagulators immer viel grösser als diese, so dass die Koagulation mit Sicherheit „rasch“ verlief.

Die Versuchsmethode gestaltete sich folgendermassen. Eine ausgemessene Probe des neu hergestellten Soles wurde mit einer grossen Menge sehr reinen Wassers verdünnt. Das so erhaltene System, worin die Teilchenzahl sich auch bei monatelanger Aufbewahrung nicht veränderte, diente zur Feststellung der ursprünglichen Teilchenkonzentration des Soles. Der übrig gebliebene Teil des Kolloids wurde mit einer ausgemessenen Menge Wasser passend verdünnt. Dann wurde die koagulierende Salzlösung rasch zugefügt und das Ganze einige Sekunden kräftig durchgemischt. Nach einer gewissen Zeit wurden mit Hilfe einer Pipette dem System 10 ccm entnommen, denen dann schnell 40 oder 50 ccm $^1/_2$-prozentiger Gelatinelösung beigemengt wurden. Dies Verfahren wurde in geeigneten Zeitintervallen wiederholt, so dass wir zuletzt eine Reihe von Proben besassen, die es ermöglichten, die Teilchenkonzentration des Systemes zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Beginn der Koagulation festzustellen.

Dass der Koagulationsprozess durch den Zusatz der Gelatine wirklich abgebrochen wurde, ergab sich daraus, dass die Teilchenkonzentration der Proben auch nach mehrtägigem Stehen derselben unverändert blieb.

Um die Teilchenzahl pro Volumeinheit zu bestimmen, wurden sehr dünne, möglichst planparallele mikroskopische Kammern von 10 bis 30 μ Tiefe mit den zu untersuchenden Proben gefüllt. Mit Hilfe eines Kardioidkondensors konnten die darin vorkommenden Teilchen im Mikroskop sichtbar gemacht werden. Die Sehtiefe des Beobachtungssystems war dabei grösser als die Dicke der Kammer, so dass die Glaswände derselben das beobachtete Volumen in vertikaler Richtung begrenzten. Das Gesichtsfeld wurde durch eine ins Okular eingelegte Blende eingeengt, deren Öffnung nach der Teilchenkonzentration so abgepasst wurde, dass die innerhalb derselben zu sehenden Teilchen bequem gezählt werden konnten. Die Kammerdicke und die Grösse der beobachteten Ebene wurden gemessen, jene in der üblichen Weise mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops und diese unter Anwendung eines Objektmikrometers. Der Durchmesser des beobachteten kreisrunden Gebietes betrug 89—147 μ. Aus den so erhaltenen Daten ergibt sich, wie ersichtlich, das beobachtete Volumen. Die Schwankungen der Teilchenzahl innerhalb desselben verliefen wegen des grossen Gelatinegehaltes äusserst langsam. Um einen zuverlässigen Mittelwert der Teilchenzahl zu erhalten, musste deswegen das Präparat unter dem Mikroskop nach jeder Auszählung etwas verschoben werden. In dieser Weise wurde eine Fläche des Präparats von höchstens 1 mm^2 untersucht. Für die Teilchenzahl wurde ein Mittelwert von wenigstens 100 Einzelwerten genommen. Be-

züglich der Einzelheiten dieser Teilchenzählungsmethode sei es uns gestattet, auf frühere Mitteilungen von A. Westgren hinzuweisen[1]).

Insgesamt wurden sieben verschiedene Systeme untersucht. In den vier ersten war die Teilchengrösse konstant, während die Anfangskonzentration ν_0 in den Proportionen 1, 2, 4 und 8 variiert wurde. Die drei letzten wurden dagegen an Solen von konstanter Teilchenkonzentration aber verschiedenem Dispersitätsgrade ausgeführt, d. h. ν_0 war dabei unverändert und der Teilchenradius a wurde variiert.

In der folgenden Darstellung der Versuchsdaten bezeichnet A das System, das mit ein paar Tropfen Wasserstoffperoxyd reduziert wurde, und B die koagulierende Mischung. t wird in Sekunden ausgedrückt und ν_0 und $\Sigma\nu$ bezeichnet die Teilchenzahl pro ccm. η ist aus Landolt-Börnsteins Tabellen für die innere Reibung verdünnter Kochsalzlösungen erhalten worden.

Versuchsreihe 1.

A: 20 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 40 „ H_2O — B: 70 ccm A, 200 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 2{\cdot}70 \,.\, 10^8$. $a = 96\,\mu\mu$.
$\Theta = 290{\cdot}4$. $\eta = 1073 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	2·69	10·00	—
60	2·34	8·70	3·74
120	2·25	8·36	2·47
240	2·02	7·51	2·07
420	1·69	6·29	2·10
600	1·47	5·46	2·09
900	1·36	5·06	1·62
1320	1·20	4·46	1·41

Versuchsreihe 2.

A: 30 ccm $HAuCl_4$, 30 „ Keimsol — B: 50 ccm A, 140 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}22 \,.\, 10^8$. $a = 96\,\mu\mu$.
$\Theta = 291{\cdot}0$. $\eta = 1060 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	5·22	10·00	—
60	4·35	8·32	2·56
120	3·63	6·93	2·81

[1]) Diss. Upsala 1915, S. 74. Zeitschr. f. anorg. Chemie 93, 246 (1915).

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
180	3·38	6·46	2·33
300	2·75	5·22	2·33
420	2·31	4·41	2·31
600	1·95	3·72	2·16
900	1·48	2·81	2·19

Versuchsreihe 3.

A: 20 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol

B: 30 ccm *A*, 25 „ H_2O, 5 „ $NaCl$

$\nu_0 = 10{\cdot}07 \,.\, 10^8$. $a = 96\ \mu\mu$.

$\Theta = 291{\cdot}8$. $\eta = 1045 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	10·07	10·00	—
60	7·08	7·03	2·75
120	5·54	5·50	2·60
180	4·96	4·93	2·17
240	4·05	4·02	2·40
300	3·82	3·79	2·12
360	3·34	3·32	2·15

Versuchsreihe 4.

A: 50 ccm $HAuCl_4$, 50 „ Keimsol

B: 95 ccm *A*, 5 „ $NaCl$

$\nu_0 = 20{\cdot}22 \,.\, 10^8$. $a = 96\ \mu\mu$.

$\Theta = 290{\cdot}2$ $\eta = 1082 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	20·22	10·00	—
30	13·40	6·63	3·41
60	11·00	5·45	2·80
120	7·92	3·92	2·60
180	6·30	3·12	2·48
300	4·82	2·39	2·14
420	3·73	1·84	2·15
600	2·86	1·42	2·05

Versuchsreihe 5.

A: 10 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 50 „ H_2O

B: 70 ccm *A*, 60 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}27 \,.\, 10^8$. $a = 76\ \mu\mu$.

$\Theta = 293{\cdot}2$. $\eta = 1007 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·27	10·00	—
60	4·46	8·47	2·15
120	3·68	7·00	2·54
240	3·11	5·90	2·07
420	2·50	4·76	1·87
600	2·10	3·99	1·78
900	1·49	2·83	2·02
1200	1·23	2·33	1·97

Versuchsreihe 6.

A: 40 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 20 „ H_2O — *B*: 70 ccm *A*, 60 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}1 \,.\, 10^8$. $a = 120\ \mu\mu$.
$\Theta = 294{\cdot}5$. $\eta = 970 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·10	10·00	—
60	4·17	8·18	2·64
120	3·67	7·18	2·33
240	2·88	5·66	2·27
420	2·33	4·57	2·05
600	1·95	3·43	2·27
900	1·40	2·74	2·13
1200	1·09	2·14	2·20

Versuchsreihe 7.

A: 80 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol — *B*: 90 ccm *A*, 44 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}1 \,.\, 10^8$. $a = 152\ \mu\mu$.
$\Theta = 291{\cdot}7$. $\eta = 1044 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·10	10·00	—
60	4·17	8·16	2·88
120	3·71	7·27	2·40
240	3·16	6·19	1·97
420	2·38	4·95	1·87
600	1·92	3·74	2·18
900	1·59	3·13	1·87
1200	1·22	2·40	2·03

Aus den Tabellen ersieht man wie die Gesamtzahl der Teilchen pro ccm, $\Sigma\nu$, in den koagulierenden Systemen mit der Zeit abnimmt.

Um die Geschwindigkeit der Koagulation in den verschiedeneu Fällen leichter vergleichen zu können, sind auch auf Grund der experimentell bestimmten Werte relative Konzentrationswerte berechnet, die unter der Rubrik $\Sigma\nu_{\text{rel.}}$ in den Tabellen eingeführt sind. Es ist dabei für die Ausgangskonzentration ν_0 in sämtlichen Fällen der Wert 10 gewählt worden. Aus Fig. 2, welche die Ergebnisse der Reihen 1, 2, 3 und 4 wiedergibt, ersieht man den Einfluss der Anfangskonzentration (Teilchenzahl

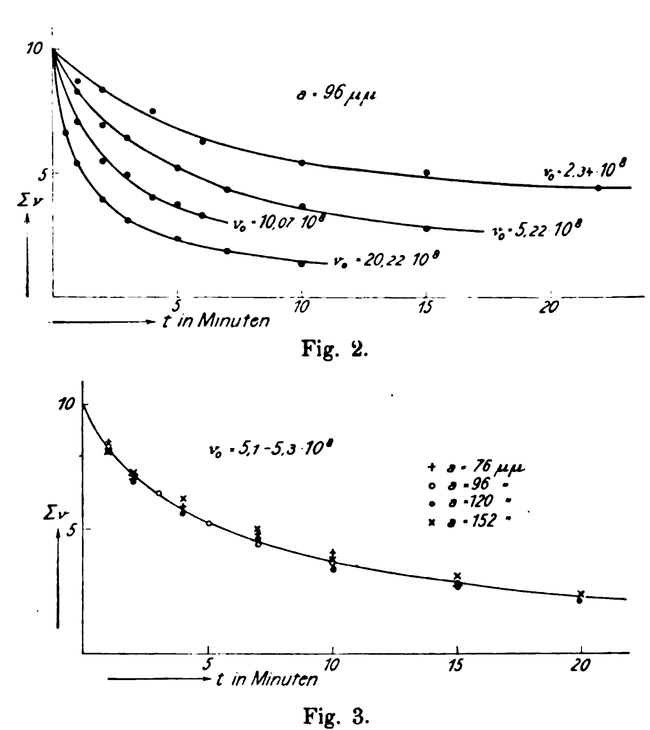


Fig. 2.

Fig. 3.

zu Beginn) des koagulierenden Systems auf die Geschwindigkeit des Prozesses, und aus Fig. 3 sieht man, dass die Teilchengrösse gleichkonzentrierter Sole auf den Verlauf ihrer Koagulation nicht einwirkt. Der letzten Figur liegen die $\Sigma\nu_{\text{rel.}}$-Werte der Reihen 2, 5, 6 und 7 zugrunde.

Was uns jetzt vor allem interessiert, ist, zu sehen, ob die von v. Smoluchowski auf theoretischem Wege erhaltenen Resultate mit dem jetzt eingesammelten experimentellen Material übereinstimmen. Aus den vorliegenden Beobachtungsdaten kann man mit Hilfe der Formeln (2), (3) und (4) den Attraktionsradius der Teilchen ermitteln, eine Grösse, die gemäss v. Smoluchowskis Annahme bei Solen desselben

Dispersitätsgrades konstant sein sollte, vorausgesetzt, dass die Teilchen vollständig entladen sind. Dieser Radius kann natürlich in absolutem Mass ausgedrückt werden. Es ist jedoch von Interesse, denselben mit dem Teilchenradius selbst zu vergleichen, weshalb wir das Verhältnis $\frac{R}{a}$ berechnet haben.

Durch Kombination von (2), (3) und (4) ergibt sich:

$$\frac{R}{a} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\eta}{2t} \frac{\nu_0 - \Sigma\nu}{\nu_0 \Sigma\nu}. \tag{5}$$

Werden die Versuchsdaten in das rechte Glied dieser Gleichung eingesetzt, so erhält man einen Wert für $\frac{R}{a}$. Jeder $\Sigma\nu$-Wert einer Versuchsreihe gibt also ein Mass des gesuchten Radienverhältnisses. Die letzte Kolonne der Tabellen enthält die so ermittelten $\frac{R}{a}$-Werte. Wie wir sehen, sind sie in der Tat annähernd gleich gross. Mit sehr wenigen Ausnahmen liegen sie zwischen 2 und 3; ihr Mittelwert beträgt 2·3. Die Ergebnisse stimmen also mit denen Zsigmondys gut überein (vgl. S. 753).

Freilich findet man bei näherer Betrachtung, dass in der $\frac{R}{a}$-Kolonne sämtlicher Reihen ein schwacher Gang der Werte beobachtet werden kann. Die oberen Werte sind meistens etwas grösser und liegen in der Nähe von 3, weiter unten werden sie niedriger und nähern sich 2, ja, einige sind sogar noch niedriger. Was die Ursache hierfür ist, ist auf diesem Stadium der Untersuchung unmöglich zu entscheiden. Zsigmondy[1]) hat schon auf zwei Möglichkeiten zur Erklärung derselben hingewiesen, nämlich teils auf die während der Koagulation allmählich eintretende Schutzwirkung der Wasserkolloide, teils auf die Unvollständigkeit der v. Smoluchowskischen Theorie betreffs der zusammengesetzten Teilchen, die oben (S. 752) erwähnt wurde.

Auf andere mögliche Erklärungen wollen wir nicht weiter eingehen, da sie der experimentellen Begründung entbehren.

Wird aber von diesem noch nicht ganz aufgeklärten Gang der $\frac{R}{a}$-Werte innerhalb der verschiedenen Versuchsreihen abgesehen, so ist doch die Übereinstimmung mit der Theorie sehr gut. Auch wenn die Ausgangskonzentration ν_0 eines Soles variiert wurde, hat sich der-

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 1917, Heft 1, S. 1.



selbe Wert für den Attraktionsradius herausgestellt. Es ist also durch diese Untersuchung bewiesen worden, dass v. Smoluchowskis Anschauungen betreffs des Koagulationsvorganges zutreffend sind.

Der Attraktionsradius ist für die sämtlichen untersuchten Sole wenig mehr als doppelt so gross wie der Teilchenradius ausgefallen. Das bedeutet, dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, ehe sie sich vereinigen. In der Tat dürften also keine mit der Entfernung langsam abnehmenden Fernkräfte (nach Art des Coulombschen Gesetzes) die Agglutination bewirken, sondern jene molekularen Naturkräfte, welche der Dampfkondensation zugrunde liegen und auch bei kapillaren Erscheinungen zum Vorschein kommen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, wobei in erster Linie die neue Theorie auf die „langsame" Koagulation bezogen werden soll.

Die Untersuchung wurde im August 1916 im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy möchten wir hier unseren ergebenen Dank aussprechen, sowohl für die Anregung zur Arbeit wie für seine vielen wertvollen Ratschläge.

Upsala und Wien, Februar 1917.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Inhalt des zweiundneunzigsten Bandes.

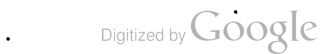
Heft 1.

Ausgegeben am 28. November 1916.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 24. April 1917.



Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 19. Juni 1917.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. September 1917.



Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 26. Februar 1918.

Heft 6.

Ausgegeben am 18. Juni 1918.





